ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHOEFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Frankfurt a. M., HANTZSCH-Dresden, HENRI-Zürich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und I. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

149. BAND, 6. HEFT

MIT 19 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1930 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben im September 1930

Printed in Germany

Z. physikal. Chem. (A)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Ernst Cohen, Die Metastabilität der Materie und unsere sogenannten physikalisch-chemischen Konstanten. (Eingegangen am 25. 8. 30.)

G. Karagunis, *A. Hawkinson* und *G. Damköhler*, Zur Individualität der [illegible] Koeffizienten bei Alkalihalogeniden. (Mit 19 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 8. 30.)

Otto Erbacher und *Kurt Philipp*, Über die Trennung von Elementen bei gewichtslosen Mengen. (Eingegangen am 28. 8. 30.)

E. Lange und *J. Monheim*, Verdünnungswärmen bzw. Lösungswärmen von *KNO₃*, *KCl*, *RbF* und *CuSO₄* in großer Verdünnung. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 8. 30.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften [illegible] Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt.

Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon. IV.

Von

Ernst Cohen und C. C. Coffin.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 7. 30.)

Es wird in weiten Grenzen der Einfluss der Temperatur, der Konzentration der Lösungen sowie der Stromdichte untersucht auf die Bildung des explosiven bzw. des nichtexplosiven Antimons.

Einleitung.

Unsere vor etwa 25 Jahren veröffentlichten Studien[1]) über das explosive Antimon bezweckten in erster Linie die Erforschung der Natur dieses merkwürdigen Stoffes. Zwar wurde dabei auch der Einfluss äusserer Verhältnisse (Temperatur, Zusammensetzung der Lösungen, aus welchen es entsteht, Stromdichte) auf den elektrolytischen Vorgang, bei welchem es sich bildet, untersucht, ein eingehendes Studium nach dieser Richtung wurde damals indes nicht unternommen. Infolgedessen liess sich bisher nicht scharf vorhersagen, in welcher Weise die Bildung des explosiven bzw. des nichtexplosiven Metalls von den genannten Faktoren abhängt. Zweck der vorliegenden Untersuchung war, diese Lücke auszufüllen, d. h. die Variablen-Temperatur, Stromdichte und Konzentration der Lösungen jede für sich zu ändern und innerhalb möglichst enger Grenzen den Punkt festzulegen, in welchem der Charakter des gebildeten Stoffes sich von explosiv zu inexplosiv änderte bzw. von inexplosiv zu explosiv.

Die Apparatur.

91. Vorversuche ergaben, dass Lösungen niederer Konzentration an $SbCl_3$ unabhängig von der Rührgeschwindigkeit besonders bei hoher Stromdichte Produkte lieferten, welche stets aus einem Gemenge von explosivem und nichtexplosivem Antimon bestanden. Während die Vorderseite der Kathode, d. h. diejenige Seite, welche der Strömungsrichtung der Flüssigkeit zugewendet war, explosiv und

[1]) Ernst Cohen und W. E. Ringer, Z. physikal. Ch. 47, 1. 1904. Ernst Cohen, E. Collins und Th. Strengers, Z. physikal. Ch. 50, 291. 1904. Ernst Cohen und Th. Strengers, Z. physikal. Ch. 52, 129. 1905.

glatt war, bedeckte sich die Rückseite mit warzenähnlichen, harten Teilen von grauem, inexplosivem Antimon. Diese Warzen nahmen an Zahl und Grösse beim Fortschreiten der Elektrolyse zu und traten besonders unter solchen Verhältnissen auf, in welchen spätere Versuche ergaben, dass man sich nahe zur Konzentrationsgrenze der Lösung befand, bei welcher sich das Auftreten des inexplosiven Metalls statt des explosiven konstatieren liess.

Da diese Tatsachen darauf hindeuteten, dass die Rührung noch verbesserungsfähig war und da es zur Festlegung der Bildungsverhältnisse der beiden Modifikationen notwendig war, die Versuche so zu

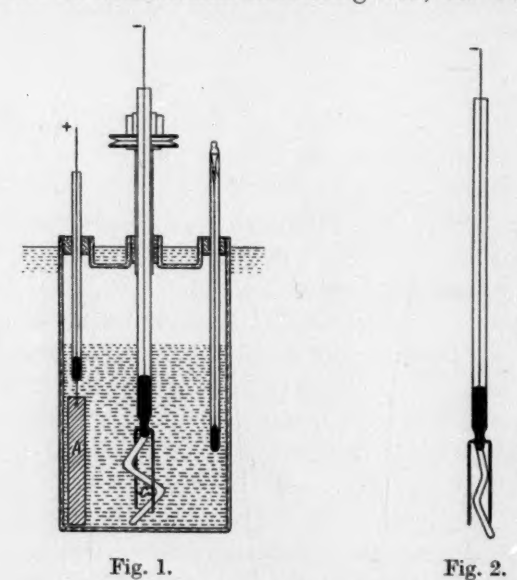


Fig. 1. Fig. 2.

leiten, dass entweder die eine oder die andere Modifikation entstand, führten wir eine grosse Zahl von Versuchen aus, um eine geeignete Form für unseren Apparat zu finden.

92. Der Apparat, welcher schliesslich völlig befriedigende Ergebnisse lieferte, ist in Fig. 1 abgebildet; derselbe wurde dementsprechend in unseren späteren Versuchen verwendet.

Die zu elektrolysierende $SbCl_3$-Lösung gaben wir in eine 650 cm³ fassende, dreihalsige Woulffsche Flasche. Vier derartige Flaschen liessen sich mittels passender Gestelle (aus Kupferblech gefertigt) in denselben Thermostaten stellen, welcher mit Wasser gefüllt und mittels eines Tetrachloräthangasregulators (Inhalt etwa 300 cm³) innerhalb

0·01° konstant gehalten wurde. Die Anode *A* wurde von einer Stange reinsten Antimons („Kahlbaum") gebildet, welche an einem Platindraht hing, der in ein Glasrohr eingeschmolzen war, welches Quecksilber enthielt; dieses liess sich mit dem positiven Pol einer Akkumulatorenbatterie in Verbindung bringen. Die beiden Kathoden *C* bestanden aus 1 mm starken Platindrähten, welche in der in Fig. 2 gezeichneten Art und Weise mit dem Glasrührer ein Ganzes bildeten.

93. Da es nötig war, die Stromdichte während des Versuches zu kontrollieren, war die Oberfläche der Platinkathoden so genau wie möglich ermittelt worden. Bei den sechs Rührern, welche in den zu beschreibenden Versuchen benutzt wurden, war diese Oberfläche etwa innerhalb 5% die gleiche. Die beiden parallelen Platinkathoden dienten zur gegenseitigen Kontrolle in jedem Versuch. Sämtliche Rührer wurden mit der gleichen Geschwindigkeit (etwa 1000 Touren pro Minute) von einem grösseren Heissluftmotor in Bewegung gesetzt. Die Kathoden waren genügend starr, um selbst der stärksten Rührung Widerstand zu leisten. Dieselben waren stets so tief in die Lösung eingetaucht, dass sie auch bei der Verschiebung der Flüssigkeit infolge der Zentrifugalkraft stets unter der Flüssigkeit blieben. Die Hälse der Woulffschen Flaschen, durch welche die ≥-förmigen Rührer gesteckt wurden, waren so weit, dass beim Entfernen des explosiven Antimons eine Berührung desselben mit der Wand des Halses (welches zur Explosion des Metalls führt) ausgeschlossen war.

Zur Vermeidung des Verdampfens der Lösung, speziell bei höheren Temperaturen, war das Glasrohr, durch welches der Rührer geführt wurde, sehr lang gewählt und so eng anschliessend als möglich. Wenn der Apparat nicht benutzt wurde, entfernten wir den Rührer aus demselben und verschlossen die Hälse der Flaschen.

Dieser Apparat erwies sich als besonders brauchbar und nur in einigen wenigen Versuchen sehr nahe zur Grenze „explosives Antimon—nichtexplosives" bildeten sich Warzen, wobei explosives und nichtexplosives Metall gleichmässig über die Kathode verteilt war.

Die Variablen.

a) Die Stromdichte.

94. Von den drei Faktoren, Konzentration der Lösung, Temperatur und Stromdichte, welche (abgesehen von der Rührgeschwindigkeit) den Charakter des gebildeten Metalls beeinflussen, lässt sich zweifelsohne der letztgenannte am schwierigsten kontrollieren, und zwar

erstens, weil es nicht möglich ist, genau die Oberfläche des Platins zu bestimmen, welche sich an der Elektrolyse beteiligt, zweitens aber, weil die Oberfläche der Kathode sich ändert, wenn die Menge des elektrolytisch gebildeten Metalls zunimmt. Will man also während des Versuchs die Stromdichte konstant erhalten, so ist die Stromstärke während der Elektrolyse kontinuierlich zu erhöhen. Nur wenn sich das Metall völlig glatt und gleichmässig auf der Kathode bildet und seine Dichte bekannt ist, lässt sich die Erhöhung der Stromstärke, welche zur Erhaltung einer konstanten Stromdichte während des Versuchs erforderlich ist, berechnen. Glücklicherweise wird dieser Forderung annähernd Genüge geleistet, falls das Metall sich in Form des

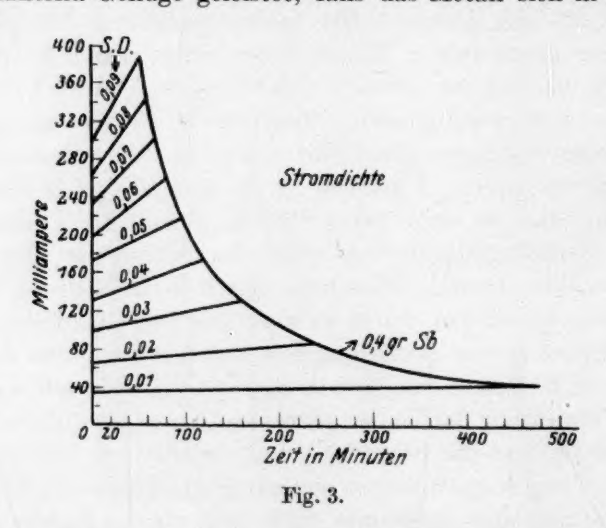


Fig. 3.

glatten, glänzenden, explosiven Antimons bildet. Dann ist es möglich, die Stromdichte während des Versuchs nach einer im voraus berechneten Kurve (Stromstärke—Zeit) während des Versuchs innerhalb etwa 10 bis 15% konstant zu halten. Fig. 3 zeigt die in diesen Versuchen verwendete Kurve Stromstärke—Zeit, welche berechnet wurde unter der Annahme, dass die Dichte des Metalls 6·8 beträgt. Die Gesamtlänge von jeder Doppelkathode war 10·6 cm. Da sich herausstellte, dass c. p. eine Abnahme der Stromdichte die Bildung des rauhen, nichtexplosiven Antimons begünstigt, beeinflusst die Tatsache, dass es in diesem Falle nicht möglich ist, die Grösse der Metalloberfläche zu schätzen, die folgenden Versuche nicht, wie sich ergeben wird im Zusammenhang mit den Versuchsergebnissen.

b) Die Konzentration der Lösungen.

95. Zur Herstellung der Lösungen von der gewünschten Konzentration verwendeten wir reinstes $SbCl_3$ („Merck"), welches annähernd in 10 Gewichtsproz. Lösungen von HCl in Wasser eingewogen wurde. Dass die Konzentration der Salzsäure in weiten Grenzen einen Einfluss auf den Charakter des gebildeten Metalls nicht ausübt, wurde seinerzeit von Ernst Cohen und Ringer[1]) nachgewiesen. Die genaue Zusammensetzung der Lösungen wurde auf elektrolytischem Wege nach dem bereits früher[2]) beschriebenen Verfahren ermittelt.

Tabelle 1. Verwendete Lösungen.

Nr. der Lösung	Gehalt der Lösung an $SbCl_3$ in Gewichtsproz. vor dem Gebrauch		Anzahl der Versuche	Gehalt der Lösung an $SbCl_3$ in Gewichtsproz. nach dem Gebrauch	
1	10·60 10·70	10·65	22	10·56 10·42	10·49
2	8·20 8·15	8·17			
3	4·18 4·18	4·18			
4	1·60 —	1·60			
5	32·76 32·81	32·78	17	32·36 32·46	32·41
6	4·09	Dargestellt durch genaue Verdünnung von Lösung Nr. 2			
7	3·07				
8	2·06				
9	49·65 49·71	49·68			
10	71·7 71·9	71·8	10	71·2 71·4	71·3
11	16·72 16·70	16·71			

Unsere Tabelle 1 enthält die Analysenresultate, sowie nähere Einzelheiten über die Lösungen. Obwohl während jeden Versuchs ein gewisser Betrag an $SbCl_3$ den Lösungen entzogen wird (als feste Lösung im Metall), ist dieser Betrag so gering und die Menge der ver-

[1]) Ernst Cohen und Ringer, Z. physikal. Ch. 47, 1. 1904. Speziell § 24.
[2]) Z. physikal. Ch. 47, 1. 1904. Speziell § 14.

wendeten Lösung eine so beträchtliche, dass, wie die Tabelle zeigt, die Konzentration einer bestimmten Lösung sich selbst dann nicht beträchtlich änderte, falls damit etwa 20 Versuche ausgeführt waren.

Die Temperatur.

96. In den Versuchen zwischen 15° und 80° C verwendeten wir gewöhnliche, durch Gas geheizte Wasserthermostaten, welche bei den niederen Temperaturen eine Kupferspirale enthielten, durch welche Leitungswasser floss. Ein mit Tetrachloräthan gefüllter Regulator (Inhalt etwa 300 cm^3) besorgte die genaue Temperaturregulierung bis auf etwa 0·01° C.

Temperaturen zwischen 0° und 15° C wurden innerhalb 0·1° C konstant gehalten durch Einwerfen von Eis in das Thermostatenwasser. In den Versuchen unterhalb 0° C verwendeten wir Alkohol in einem grösseren Weinhold-Dewarschen Gefäss, dessen Temperatur durch Einwerfen von festem Kohlendioxyd und Rühren mittels eines trockenen Luftstromes innerhalb 0·05° C konstant gehalten wurde. Sämtliche Thermometer waren in $^1/_{10}$° geteilt und mit einem Standardinstrument, welches von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg-Berlin kontrolliert war, verglichen worden.

Das Versuchsverfahren.

97. Es stellte sich als praktisch heraus, mehrere Thermostaten gleichzeitig zu verwenden und die verschiedenen Elektrolysenapparate (Fig. 1) in Serie zu schalten; die Temperaturen der Apparate und die Konzentration der darin befindlichen Lösungen waren verschieden, während die Stromdichte in sämtlichen Apparaten die nämliche war.

Nachdem die gründlich gereinigten Platinkathoden an Ort und Stelle gebracht waren, rührte man zunächst während $^1/_4$ Stunde, um sicher zu sein, dass die Lösungen die Temperatur der Thermostaten angenommen hatten, und leitete sodann zunächst einen äusserst schwachen Strom durch die Lösung, so schwach, dass irgendeine Wasserstoffentwicklung nicht nachweisbar war[1]). Wir erhöhten die Stromstärke allmählich, so dass dieselbe nach etwa 5 Minuten 5 Milliampere betrug. Sodann folgten wir der Zeit—Stromstärke-Kurve (Fig. 3), welche der Stromdichte entsprach, bei welcher wir den betreffenden Versuch durchzuführen beabsichtigten; jede paar Minuten

---

[1]) Vgl. Ernst Cohen, Collins und Strengers, Z. physikal. Ch. **50**, 291. 1904. Speziell § 36.

wurden die eingeschalteten Widerstände zu diesem Zwecke einreguliert. Sobald sich eine so grosse Menge des Metalls auf der Kathode gebildet hatte, dass man mit Sicherheit dessen Charakter (explosiv bzw. inexplosiv) zu beurteilen imstande war, wurde der Versuch beendet. Meist genügt eine Metallmenge von 0·2 g auf jeder Kathode.

Obwohl das Aussehen des Metalls meist ein völlig zuverlässiges Kriterium der Explosivität bildet, verfuhren wir dennoch jedesmal folgenderweise: Sämtliche Kathoden wurden vorsichtig aus den Elektrolysiergefässen entfernt, mit konzentrierter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und auf ihre Explosivität untersucht. In denjenigen Fällen, in welchen das Metall nur geringe Mengen $SbCl_3$ enthielt (1 bis 2%), genügte die geringste Berührung des Metalls mit irgendeinem festen Gegenstand bzw. ein leichtes Kratzen, um die Explosion bei Zimmertemperatur hervorzurufen.

Waren grössere Mengen $SbCl_3$ in dem Metall vorhanden, so genügte ein solches Kratzen nicht und ein Funke von einem Induktorium oder selbst schwaches Erhitzen in der Nähe einer Flamme war erforderlich, um die Explosion zu erzeugen. Selbst bei Verwendung sehr geringer Metallmengen lässt dieselbe sich leicht erkennen durch das Auftreten von $SbCl_3$-Dämpfen. Bereits früher wurde von Ernst Cohen und Strengers[1]) darauf hingewiesen, dass grössere $SbCl_3$-Mengen in dem Metall das Eintreten der Explosion erschweren.

Um die Kathoden zu einem neuen Versuch vorzubereiten, wurden dieselben mit einer heissen Lösung von Weinsäure und Salpetersäure abgekocht und nach dem Abspülen mit Wasser, Alkohol und Äther getrocknet.

98. Beim Anfang unserer Untersuchungen versuchten wir durch Messung der EMK zwischen dem explosiven und dem nichtexplosiven Metall festzustellen, in welchem Augenblick der Charakter des Metalls sich änderte, d. h. wann es von der explosiven in die inexplosive Form überging. Die Ergebnisse waren indes zu unsicher, um nach dieser Richtung benutzt werden zu können.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

99. Die Ergebnisse unserer Versuche sind für jede Lösung in den Fig. 4 bis einschliesslich 12 dargestellt, in welchen auf den Abszissen die Temperaturen, auf den Ordinaten die Stromdichten eingetragen sind.

---

[1]) Ernst Cohen und Strengers, Z. physikal. Ch. 52, 129. 1905. Speziell § 66.

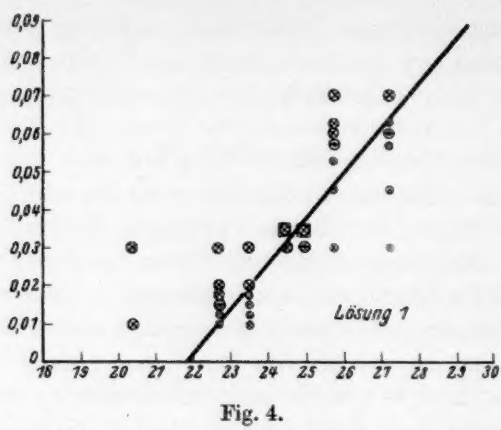


Fig. 4.

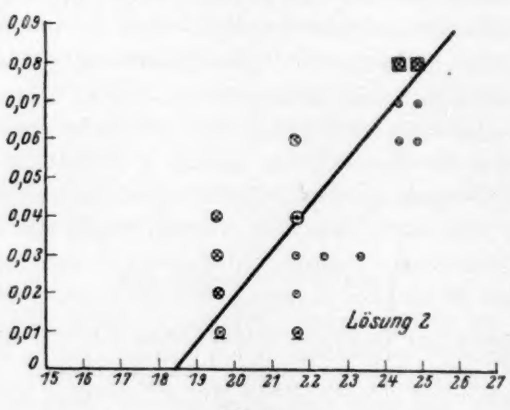


Fig. 5.

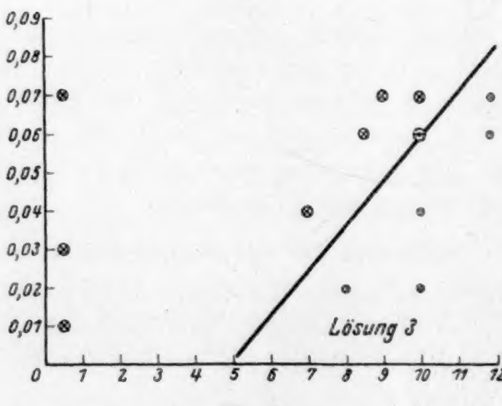


Fig. 6.

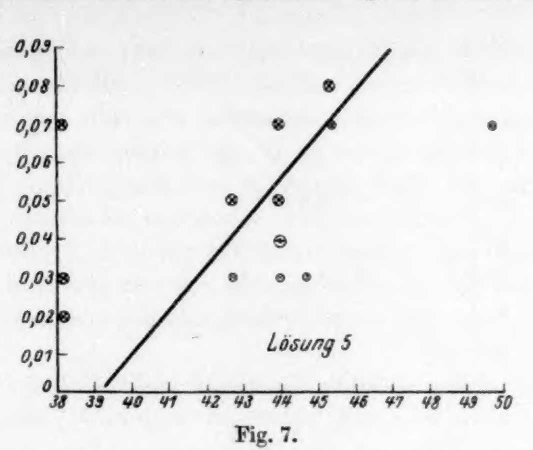


Fig. 7.

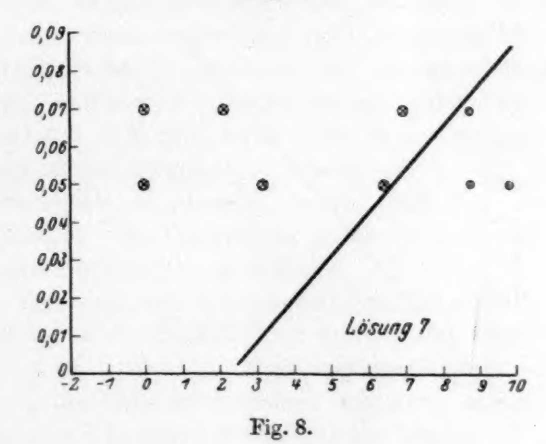


Fig. 8.

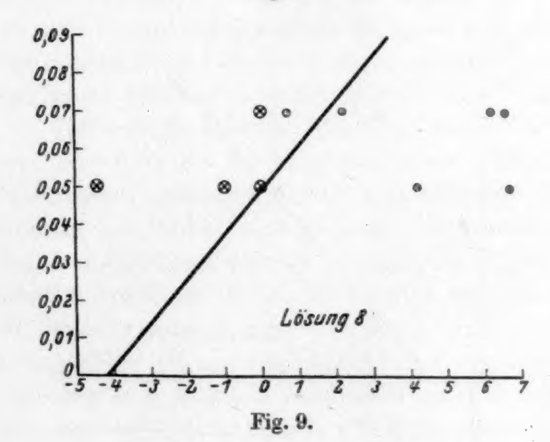


Fig. 9.

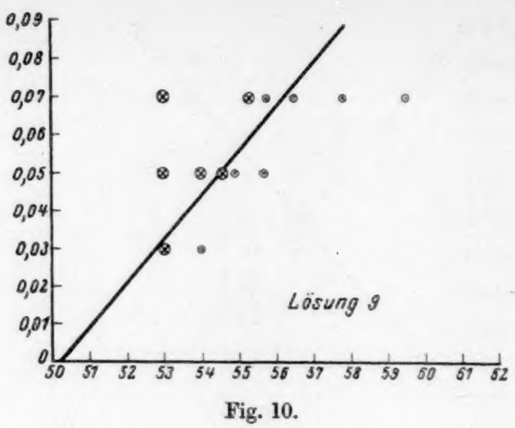


Fig. 10.

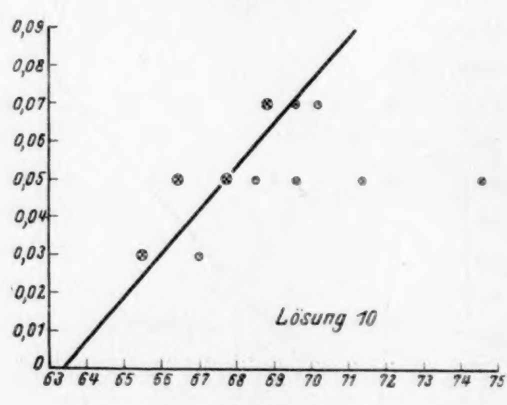


Fig. 11.

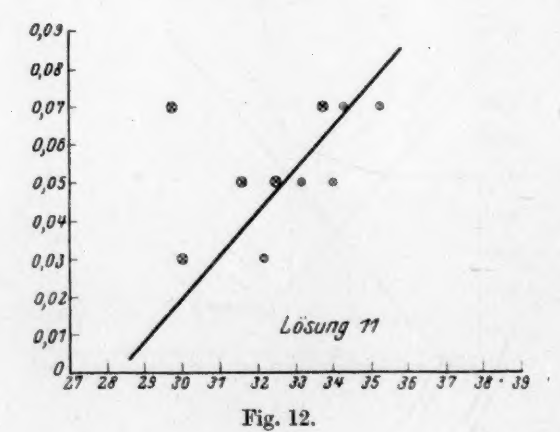


Fig. 12.

Da jede Lösung über zwei Elektrolysenapparate, welche in Serie geschaltet waren und die sich in demselben Thermostaten befanden, verteilt war, beziehen die meisten Punkte in diesen Figuren sich auf vier verschiedene Metallniederschläge, aber wenigstens auf zwei, da jeder Rührer zwei parallelgeschaltete Kathoden trug. Die mit ⊗ bezeichneten Punkte deuten ein explosives Produkt an, die mit ⊙ bezeichneten ein nichtexplosives. Diejenigen Fälle, in welchen das Ergebnis zweifelhaft war (d. h. in welchen sich nichtexplosives Metall auf einer Unterlage von explosivem gebildet hatte), haben wir mit dem Zeichen ⊖ angedeutet.

100. Eine beträchtliche Zahl von Versuchen, welche wir ausführten zum Zweck, die „Schwellentemperatur“ für jede Lösung aufzufinden, ergaben Werte, welche ausserhalb des Massstabes unserer Figuren fallen und welche dementsprechend nicht wiedergegeben wurden. Als „Schwellentemperatur“ bezeichnen wir diejenige Temperatur, bei welcher der Charakter des elektrolytisch gebildeten Metalls eine Änderung erfährt, d. h. sich nicht mehr in der explosiven Modifikation, sondern in der inexplosiven abscheidet.

Bemerkenswert ist, dass in jedem Falle eine scharfe Grenze existiert zwischen den Feldern, in welchen die explosive bzw. die nichtexplosive Modifikation sich bildet.

Infolge der geringeren Genauigkeit, mit der sich die Stromdichte ermitteln lässt, ist die Schärfe, mit welcher sich die Grenze der betreffenden Felder bestimmen lässt, eine geringere und die Figuren zeigen, dass in der Nähe einer solchen Grenze die Stromdichte grossen Einfluss auf den Charakter des gebildeten Metalls übt.

101. Aus dem Verlauf der Grenzkurven ergibt sich, dass die Grösse dieses Einflusses annähernd dieselbe ist für sämtliche Konzentrationen, doch liess sich dieser Einfluss nicht über ein weiteres Gebiet studieren, da selbst bei der sehr intensiven Rührung, welche wir benutzten, Stromdichten über 0·09 bis 0·1 Amp./cm^2 stets Produkte lieferten, welche aus Gemischen bestanden, sobald man sich dem Felde näherte, wo der Charakter des Metalls sich änderte. Hervorzuheben ist auch die Tatsache, dass sämtliche Punkte, welche sich auf die nichtexplosive Modifikation beziehen, in den Kurven so gezeichnet sind, dass sie einer Stromdichte entsprechen, welche um einen gewissen, unbekannten Betrag höher ist als die tatsächlich herrschende, d. h.: ein Punkt ⊙, welcher so gezeichnet wurde, als ob er einer Stromdichte von 0·05 Amp./cm^2 entspräche, würde nur dann genau an dieser Stelle

liegen, falls das Metall völlig glatt gewesen wäre. Tatsächlich setzt die rauhe Oberfläche des nichtexplosiven Metalls die Stromdichte herab, so dass für derartige Punkte in den Figuren diese Variable zu gross genommen wurde.

Dass indes diese unvermeidliche Unsicherheit weder die Lage noch den Verlauf der Grenzkurven beeinflusst, welche annähernd in jeder Figur gezeichnet wurden, tritt klar zutage, falls man sich der Schwelle von der Seite des explosiven Antimons nähert. Solange das gebildete Metall gleichmässig, glatt und explosiv ist, kann jedem

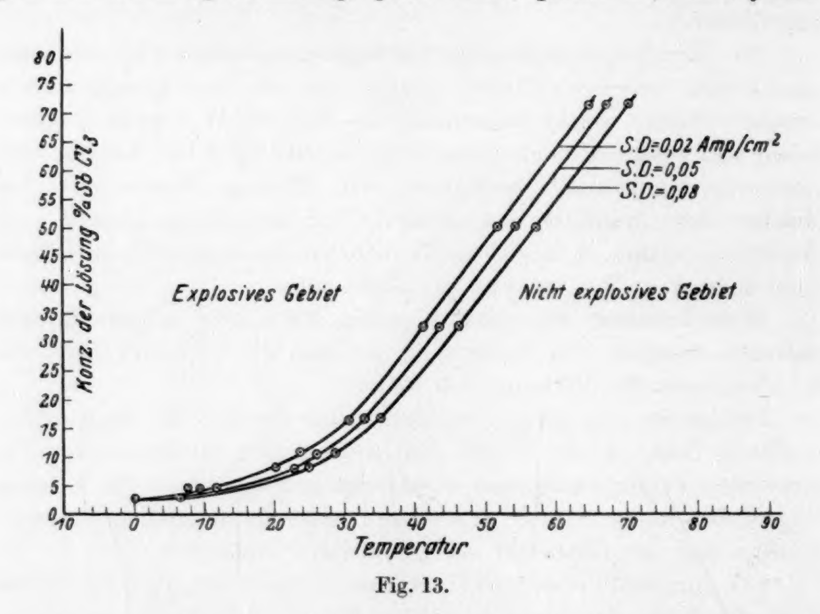


Fig. 13.

Punkte sein genauer Platz angewiesen werden. Sobald aber das nichtexplosive rauhe Metall sich zu bilden anfängt, fällt die Stromdichte und dadurch wird die genaue Lage des entsprechenden Punktes in dem Diagramm unsicher. Die Grenze ist aber dann bereits überschritten und festgelegt, so dass der einzige Effekt der geringeren Stromdichte der ist, dass der entsprechende Punkt noch weiter nach der nichtexplosiven Region verschoben wird.

102. In Fig. 13 ist der Zusammenhang zwischen den Schwellentemperaturen (bei Stromdichten von 0·02, 0·05 und 0·08 Amp./cm²) und der Konzentration der Lösungen zum Ausdruck gebracht. Diese Temperaturen sind den Grenzkurven der vorangehenden Diagramme entnom-

men worden, und obwohl dieselben nur innerhalb etwa eines Grades als genau gelten können, zeigen sie, dass bei konstanter Stromdichte die Felder, welche sich auf das explosive bzw. inexplosive Metall beziehen, scharf definiert sind.

Dass eine solche scharfe Trennung existiert, könnte zunächst merkwürdig erscheinen. Offenbar ist dies aber auf Grund sowohl der hier beschriebenen Tatsachen als auf Grund unserer früheren Untersuchungen über das explosive Antimon zu erwarten, da sich ergeben hat, dass ein diskontinuierlicher Übergang zwischen explosivem und nichtexplosivem Antimon existiert. Das heisst: ein bestimmter Metallniederschlag muss entweder für 100% aus explosivem oder für 100% aus nichtexplosivem Material bestehen oder auch aus einem mechanischen Gemisch der beiden Formen. Die „gemischten" Produkte bestehen, wie oben bereits betont wurde, aus warzenähnlichen Stücken des nichtexplosiven Metalls, welches sich auf dem explosiven ablagert bzw. aus einer glatten, glänzenden und relativ weichen Schicht des explosiven Materials, welches sich auf dem nichtexplosiven bildet. Die calorimetrischen Messungen von Ernst Cohen und Strengers[1]) beweisen wohl schlagend, dass verschiedene Grade der Explosivität des Metalls nicht existieren.

103. Die Tatsache, dass eine Erhöhung der Temperatur oder eine Abnahme der Stromdichte dahin wirken, dass die Bildung der inexplosiven Form begünstigt wird, legten die Hypothese nahe, dass das Feld in Fig. 13, welches sich auf die Bildung des inexplosiven Antimons bezieht, diejenigen Verhältnisse umfasst, unter welchen die Umwandlungs- bzw. Stabilisierungsgeschwindigkeit des explosiven Metalls grösser ist als die Geschwindigkeit, mit der es sich auf der Elektrode bildet, so dass jede Elektrolyse, welche in diesem Gebiete ausgeführt wird, zur inexplosiven, stabilen Modifikation führen würde. Umgekehrt würde das explosive Gebiet die Verhältnisse umfassen, unter welchen die Stabilisierungsgeschwindigkeit geringer ist als die Bildungsgeschwindigkeit. Obwohl ferner die Kurven der Fig. 13 sich nur auf die Verhältnisse beziehen, welche bei der elektrolytischen Bildung des Metalls eine Rolle spielen und diese Kurven direkt nichts aussagen über das Stabilitätsgebiet der explosiven Modifikation, könnte die Form dieser Kurven darauf hinweisen, dass eine Reaktionsgeschwindigkeit irgendwelcher Art hier im Spiel wäre.

---

[1]) Ernst Cohen und Strengers, Z. physikal. Ch. 52, 129. 1905.

Um diese Hypothese auf ihre Richtigkeit zu untersuchen, führten wir folgenden Versuch aus: Wir elektrolysierten eine gewisse Lösung in dem explosiven Gebiet, aber so nahe wie möglich zur Grenzkurve. Nach allen Richtungen gestaltete sich der betreffende Versuch wie ein gewöhnliches Experiment dieser Art, nur mit dem Unterschied, dass wir in die Stromleitung einen von einem Uhrwerk betätigten Kommutator einschalteten[1]), welcher uns in den Stand setzte, das Verhältnis zwischen den Zeiten des Stromdurchganges und der Unterbrechung des Stromes beliebig zu ändern. Falls nun die Stabilisierungsgeschwindigkeit in irgendeiner messbaren Weise dazu beiträgt zu bestimmen, welche Modifikation an der Elektrode abgeschieden wird, wird bei intermittierender Elektrolyse das Bestreben, die nichtexplosive Modifikation zu bilden, grösser werden, wenn die Zeit, während welcher die Stabilisierung stattfinden kann (Stromunterbrechung), zunimmt speziell wenn der Versuch nahe zur „inexplosiven Grenze" ausgeführt wird und das Verhältnis zwischen der Zeit des Stromdurchganges und der der Stromunterbrechung möglichst gering gewählt wird. Bei einer derartigen Versuchsanordnung wäre es tatsächlich nicht nur möglich, eine vorhandene Stabilisierung zu entdecken, sondern auch die Geschwindigkeit derselben zu messen.

Drei derartige Versuche ergaben indes mit Bestimmtheit, dass irgendein etwa vorhandener Stabilisierungsvorgang viel zu langsam verlief, als dass derselbe eine messbare Rolle in der Form oder Lage der obengenannten Kurven spielen könnte.

Unmittelbar vor und nach diesen Versuchen, deren Einzelheiten wir sogleich geben werden, führten wir eine gewöhnliche (nicht intermittierende) Elektrolyse aus zur Kontrolle. Dieselbe lieferte stets glatte und explosive Metallniederschläge.

Versuch Nr. 1. Lösung Nr. 1. Die Elektrolysenapparate waren in Serie geschaltet. Zwei davon bei 24·5°, zwei bei 25·0° C . Stromdichte 0·035 (Punkte ⊠⊠ in Fig. 4). Verhältnis zwischen den Zeiten des Stromdurchganges und der Unterbrechung 1 : 10. Sämtliche Metallniederschläge (acht Kathoden) waren völlig glatt und explosiv.

Versuch Nr. 2. Lösung Nr. 2. Sämtliche Apparate in Serie geschaltet. Zwei bei 24·5°, zwei bei 25·0° C. Stromdichte 0·08 (Punkte ⊠⊠ in Fig. 5). Verhältnis zwischen den Zeiten 1 : 10. Sämtliche Metallniederschläge waren völlig glatt und explosiv.

[1]) Vgl. Ernst Cohen, Katsuji Inouye und C. Euwen, Z. physikal. Ch. 75, 257. 1910. Speziell § 23, Fig. 10.

Versuch Nr. 3. Wie Versuch Nr. 2. Nur war das Verhältnis zwischen den Zeiten 1 : 25. Sämtliche Metallniederschläge waren völlig glatt und explosiv.

104. Von Ernst Cohen und Th. Strengers[1]) war seinerzeit folgendes mitgeteilt worden: „Wir wollen hier noch eines sehr interessanten Versuchs gedenken, den wir häufig wiederholt haben, der sich indes, wie wir später fanden, nicht immer reproduzieren lässt: Wird aus einer 18 % igen $SbCl_3$-Lösung explosives Antimon abgeschieden und dieses in der Flüssigkeit zur Explosion gebracht, so dass daraus explodiertes Antimon entsteht, so wird nach Fortsetzung der Elektrolyse auf der Stange nunmehr nichtexplosives Antimon abgeschieden, welches sofort an seinem Aussehen erkannt werden kann. Aber auch beim Einstampfen im Mörser ergab sich, dass es sich hier um nichtexplosives Antimon handelte. Es scheint demnach die stabile Form unter gewissen Verhältnissen direkt gebildet zu werden bei der Elektrolyse einer Lösung (die sonst die metastabile Form liefert), wenn die stabile Form bereits vorhanden ist."

Da uns diese älteren Versuche im Lichte der in der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Resultate nicht mehr bindend genug erschienen (es war früher nicht genau genug auf den Einfluss der Stromdichte und der Temperatur geachtet worden), haben wir dieselben jetzt unter grossen Fürsorgen wiederholt. Es handelte sich also um die Beantwortung der Frage: Übt das Vorhandensein des nichtexplosiven Antimons auf einer Elektrode Einfluss auf die Form, in welcher das Metall bei der Elektrolyse auf diese Elektrode niedergeschlagen wird?

Die Versuche werden erschwert durch die Tatsache, dass die ausserordentlich rauhe Oberfläche des nichtexplosiven Metalls eine genaue Kontrolle der Stromdichte ausschliesst. Obwohl nun die hier zu beschreibenden Versuche nicht mit voller Sicherheit dartun, dass ein derartiger Einfluss nicht existiert, beweisen sie dennoch, dass sich ein derartiger Impfeffekt, falls er besteht, schwierig nachweisen lässt.

Wir verfuhren folgenderweise:

Es wurde eine Elektrolyse in dem nichtexplosiven Gebiet ausgeführt (z. B. in den Punkten $\underline{\odot}$ in Fig. 5) zwecks Bedeckung der Elektroden mit einem nichtexplosiven Metallüberzug. Sodann entfernten wir den Metallüberzug von einer der beiden Parallelelektroden eines

[1]) Ernst Cohen und Th. Strengers, Z. physikal. Ch. 52, 129. 1905. § 82 daselbst.

jeden Rührers und setzten die Elektrolyse fort unter Verhältnissen, die der Bildung der explosiven Modifikation günstiger waren, d. h. bei einer tieferen Temperatur oder mit grösserer Stromdichte. In allen Fällen fanden wir, dass nur dann explosives Antimon auf jeder Kathode gebildet wurde, wenn entweder die Temperatur 3 bis 4° niedriger gewählt wurde als die, welche sich aus der betreffenden Kurve vorhersagen liess oder dass die Stromdichte drei- bis viermal so gross genommen wurde. Ausserdem war in allen Fällen der Charakter des Niederschlags auf jedem Paar der Parallelelektroden derselbe. Das heisst: falls der Niederschlag auf der ursprünglich blanken Platinelektrode explosiv war, war derjenige auf der Parallelelektrode gleichfalls explosiv und umgekehrt.

In einigen Versuchen, bei denen wir die Temperatur während der Elektrolyse langsam steigen bzw. fallen liessen, änderte sich der Charakter des Niederschlags auf jeder Elektrode ganz in der Art und Weise, als ob irgendein Impfeffekt nicht vorhanden war.

Es scheint uns die plausibelste Erklärung die zu sein, dass das Vorhandensein der nichtexplosiven Modifikation auf eine der beiden Elektroden die Gesamtoberfläche der Parallelelektroden dermassen erhöht, dass die Stromstärke erhöht oder die Temperatur erniedrigt werden muss, um diese Oberflächenvergrösserung zu überkompensieren und die Verhältnisse so zu gestalten, dass sie in das explosive Gebiet fallen. Die Tatsache, dass wir niemals beobachteten, dass die ursprünglich blanke Elektrode explosives Antimon lieferte, die andere dagegen ein nichtexplosives Produkt, beweist unzweideutig, dass, falls ein Impfeffekt existiert, derselbe zu gering ist, als dass er in derartigen Versuchen zutage treten könnte.

105. Es bedarf spezieller Untersuchungen, um festzustellen, welche Rolle das $SbCl_3$ bei der Bildung des explosiven Antimons spielt. Indes dürfte so viel sicher sein, dass das Vorhandensein des $SbCl_3$ in der metastabilen Modifikation mehr als Folge denn als Ursache der Metastabilität zu betrachten ist. So ist es dann auch nicht sicher, ob sich die metastabile Form, welche ganz frei ist von $SbCl_3$, darstellen lässt oder ob das Vorhandensein einer geringen Menge des Salzes für deren Bildung erfordert wird. Offenbar hängt der Verlauf der Kurven in Fig. 13 nicht ab von einem solchen Minimum von vorhandenem $SbCl_3$. Das heisst: es ist viel mehr $SbCl_3$ in einer nichtexplosiven Kathode vorhanden, welche mittels einer konzentrierten Lösung dargestellt wurde, als in einer explosiven Kathode, welche sich aus einer verdünnten

Lösung bildet. Infolgedessen beschreiben die genannten Kurven nicht die Bedingungen, unter welchen ein bestimmtes und konstantes Minimum an $SbCl_3$ von dem Metall zurückgehalten wird.

106. Wir wagen es nicht, bereits jetzt auf Grund des vorliegenden Materials eine Erklärung zu geben für die merkwürdige Tatsache, dass der Übergang zwischen dem explosiven und dem nichtexplosiven Metall (Fig. 13) eine so scharfe ist. Neue Untersuchungen über die Rolle des in dem Metall vorhandenen $SbCl_3$ werden nötig sein, um in dieser Frage Klarheit zu bringen. Wir hoffen, darauf später zurückzukommen, wobei auch die Frage zu erörtern ist, ob sich das metastabile Metall in einer „glasigen" oder einer kristallisierten Form befindet. Röntgenographische Messungen, so wie solche über die spezifische Wärme bei tiefen Temraturen, über die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit werden dabei den Weg zeigen können.

Zusammenfassung.

Es hat sich ergeben, dass die einzigen Faktoren, welche die Bildung von explosivem bzw. nichtexplosivem Antimon aus stark gerührten Lösungen von $SbCl_3$ in wässeriger Salzsäure bestimmen, die Temperatur, Stromdichte und Konzentration der Lösung sind. Diese Variablen wurden über grössere Gebiete studiert, so dass sich die Grenzen feststellen liessen, innerhalb welcher sich explosives bzw. nichtexplosives Antimon bildet. Es wurde nachgewiesen, dass die Erscheinungen völlig reproduzierbar sind, wenn die genannten Faktoren scharf festgelegt werden. Impfeffekte spielen keine Rolle, ebensowenig die Stabilisierungsgeschwindigkeit der metastabilen Form.

Es ist dem einen von uns (C. C. Coffin) eine angenehme Pflicht, dem National Research Council of Canada seinen aufrichtigen Dank auszusprechen für das ihm gewährte „Foreign Travelling Fellowship", welches ihn instand setzte, die obigen Untersuchungen im van 't Hoff-Laboratorium der Reichs-Universität zu Utrecht auszuführen.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
Juli 1930.

Die Wärmestrahlung des Thermits.

Von

Was. Shoulejkin und Xenia Solowowa.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 6. 30.)

Es wurde der zeitliche Verlauf der Wärmestrahlung beim Abbrennen verschiedener Thermitgemische mit einem Solarimeter untersucht. Während bei Verwendung von gewöhnlichem Eisenthermit der maximale Strahlungseffekt 38 Kilowatt beträgt, steigt er bei Verwendung von Braunstein auf 256 Kilowatt und von Kaliumpermanganat auf 2080 Kilowatt.

In der umfangreichen Literatur, die seit der Einführung des Thermits durch H. Goldschmidt über aluminothermische Prozesse erschienen ist, hat die Intensität der dabei auftretenden Wärmestrahlung bisher wenig Beachtung gefunden, da das Schwergewicht der meisten Untersuchungen in den präparativen, chemischen Aufgaben lag. Erst neuerdings ist auch ein Interesse für die Intensität der mit den chemischen Prozessen verbundenen Strahlung aufgetaucht, seitdem Barnes in seinen Schriften, unter anderen in seiner Monographie „Ice Engineering“ erfolgreiche Versuche zur Bekämpfung der Eisdecken von Fluss und Meer angegeben hat. Barnes verwendet dazu einen bestimmten „Eisthermit“, ohne dessen Zusammensetzung näher anzugeben.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten des Staatlichen Ozeanographischen Instituts zur Vorbereitung einer Polarexpedition haben wir versucht, einige Kenntnisse über die Wirksamkeit verschiedener Thermitsorten zu gewinnen. Wir haben dabei unser Augenmerk besonders darauf gerichtet, zu hohen Intensitäten der Strahlung zu gelangen, die geeignet sind, auch auf grosse Entfernungen noch hinreichende Effekte zu erzielen.

1. Die Strahlungsmessmethode.

Zur Messung der Strahlung wurde das gewöhnliche Solarimeter von Gorczinsky-Richard in Verbindung mit einem hochempfindlichen Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun mit einer sehr leichten Spule benutzt. Da sich der Spiegel im ersten Stadium des Abbrennprozesses sehr schnell bewegt, haben wir anfangs die Zeitmessung mit dem Morseapparat vorgenommen. In der nachfolgenden

Ausbrenn- und Abkühlungsperiode reichte eine gewöhnliche Sekundenuhr aus. Mit Rücksicht darauf, dass die intensivste Wärmestrahlung in keinem Versuch länger als 20 bis 30 Sekunden andauerte, musste die mechanische Trägheit des Galvanometersystems in Betracht gezogen werden, wenn man richtige Schlüsse auf die jeweilige momentane Strahlungsintensität ziehen wollte. Eine thermische Trägheit des Strahlungsempfängers war hingegen kaum zu erwarten, da seine Kapazität ausserordentlich gering war.

Nimmt man an, dass die auf die Spule wirkende Kraft der Wärmestrahlung proportional ist, so lautet das Zeitgesetz für die Bewegung des Systems

$$W(t) = \alpha n + \beta \frac{dn}{dt} + \gamma \frac{d^2 n}{dt^2}. \tag{1}$$

α, β und γ sind Konstanten des Apparats, die bestimmt werden müssen. Während für langsame Änderungen die Berücksichtigung des ersten Glieds ausreicht, muss bei unserem Problem genauer vorgegangen werden.

Zur Eichung des Apparats benutzten wir eine Philips-Lampe von 1500 Watt. Beobachtet wurde der Gang des Spiegels bei Ein- und

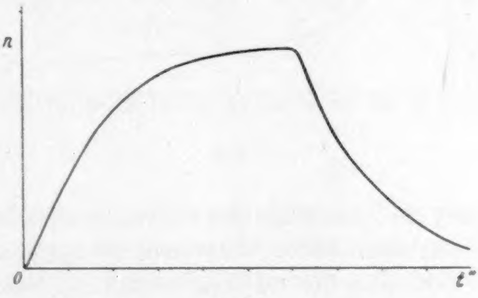


Fig. 1.

Ausschaltung der Lampe; ferner wurde auch der Abstand von Solarimeter und Lampe variiert. Fig. 1 gibt eine der charakteristischen Gangkurven wieder.

Die Analyse der Kurven zeigte, dass das letzte Glied der Differentialgleichung gegen die beiden ersten vernachlässigt werden kann; die Konstante γ, die vom Trägheitsmoment der Spule abhängt, erwies sich als sehr klein. Anders stand es mit der Konstante des zweiten Gliedes, die ein Mass für die Selbstinduktion der Spule ist.

Die Dynamik des Apparats ist somit durch die Formel

$$W(t) = \alpha n + \beta \frac{dn}{dt} \qquad (2)$$

darstellbar.

2. Die Wärmestrahlung des Eisenthermits.

Zu dem Versuch wurde eine Mischung von 300 g Aluminiumpulver und 900 g Fe_3O_4 hergestellt, die in einer Eisenblechbüchse von 12 cm Höhe und 7 cm Durchmesser in der üblichen Weise durch eine Zündmischung angebrannt wurde, wobei die Büchse mit verbrannte. Die Entfernung vom Solarimeter betrug 4 m. Unter diesen Umständen konnte die Skala des Galvanometers gut ausgenutzt werden.

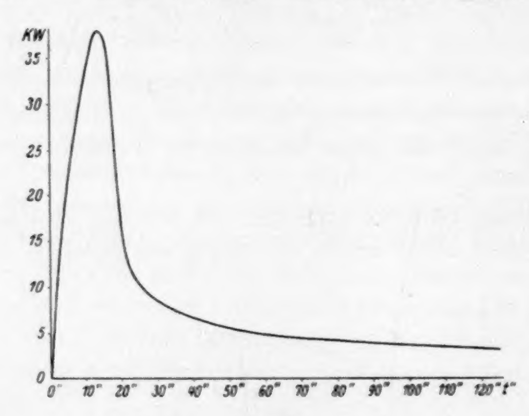


Fig. 2.

In Fig. 2 sind die Ausschläge des Galvanometers in Abhängigkeit von der Zeit verzeichnet. Unter Benutzung des Zeitgesetzes errechnet sich daraus die Zeitkurve für die Wärmestrahlung des Thermits, aus der zu entnehmen ist, dass die maximale Leistung, die 38 Kilowatt beträgt, nach 14 Sekunden erreicht wird. Nach 30 Sekunden, vom Augenblick des Anbrennens ab gerechnet, ist die Strahlung bereits auf 8 Kilowatt gesunken, nähert sich aber dann nur sehr langsam dem Wert Null. Es ist leider unmöglich gewesen, die Grösse der strahlenden Fläche genau festzustellen, da die auftretende Strahlung nicht nur von der zusammenhängenden, flüssigen oder festen Masse, sondern auch von einem Regen kleiner Tröpfchen und einer Stichflamme über dem Thermit herrührt. Die von der Zeitkurve eingeschlossene Fläche gibt die gesamte entwickelte Wärmemenge an und

lässt sich mit grosser Annäherung aus den Reaktionswärmen ausrechnen. Die Abweichungen sind auf Konvektions- und Leitungsverluste zurückzuführen.

3. Die Wärmestrahlung anderer Thermitgemische.

Von sämtlichen Metalloxyden, die zur Untersuchung kamen, gab der Braunstein (MnO_2) die grössere Beschleunigung des Thermitprozesses. Noch stärker wirkte allerdings Kaliumpermanganat. Um die auftretenden Strahlungsspitzen innerhalb der Skala zu behalten, mussten die angewandten Mengen verkleinert und der Abstand vom Solarimeter vergrössert werden. Zum besseren Vergleich haben wir die Messungen auf die Verhältnisse beim Eisenthermit umgerechnet.

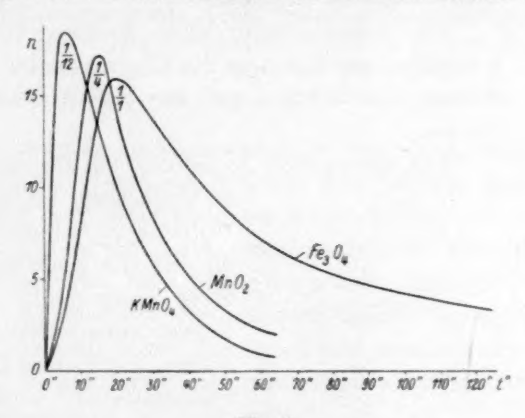


Fig. 3.

Wir sind uns allerdings der Tatsache bewusst, dass die erreichte Intensität nicht unbedingt der angewandten Thermitmenge proportional ist. Mit Rücksicht auf den vorläufigen Charakter dieser Untersuchung verzichten wir aber auf eine nähere Untersuchung dieser Abhängigkeit.

Die erzielte Steigerung des Strahlungseffekts ist grössenordnungsmässig so verschieden von der des Eisenthermits, dass diese Beschränkung gerechtfertigt erscheint.

Die Ergebnisse sind in Fig. 3 eingetragen. Bei der Grösse der auftretenden Unterschiede wurde so verfahren, dass die Ordinaten für MnO_2 und $KMnO_4$ mit den Reduktionsfaktoren $^1/_4$ und $^1/_{12}$ multipliziert wurden. In Fig. 4 schliesslich sind die Intensitäten in normalem Verhältnis angegeben; dabei ist der Zeitmassstab vergrössert, da die Reaktion in viel kürzerer Zeit ihr Ende erreicht.

Die maximale Intensität beträgt für Braunsteinthermit 256 Kilowatt; sie wird in 11 Sekunden erreicht. Bei $KMnO_4$ ist das Maximum bereits in 1 Sekunde mit 2080 Kilowatt vorhanden. In beiden Fällen sinkt die Leistung sehr rasch gegen Null. Abgesehen davon, dass die in der Masseneinheit aufgespeicherte Energie für die beiden letztgenannten Thermitmischungen grösser ist als beim Eisenthermit (für MnO_2-Thermit beträgt der Zuwachs 32 %), ist doch die grosse Strahlungsleistung im wesentlichen auf den stürmischen Verlauf der Reaktion zurückzuführen, bei dem im Falle des $KMnO_4$ eine 2 m hohe und $^1/_2$ m breite Flamme entstand.

Die damit verbundenen Nebenreaktionen beeinträchtigen naturgemäss die Übereinstimmung der Zeitsumme des Effekts mit der berechneten Reaktionswärme.

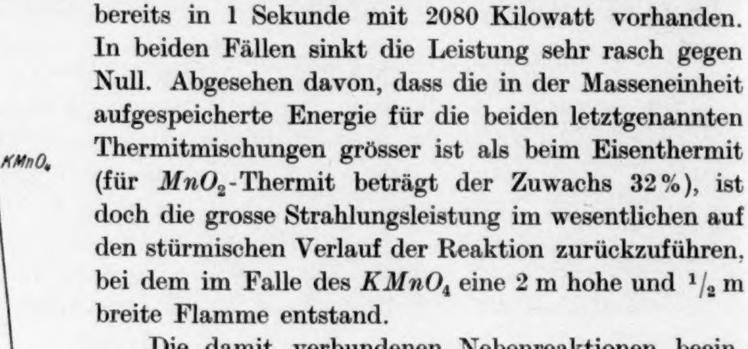
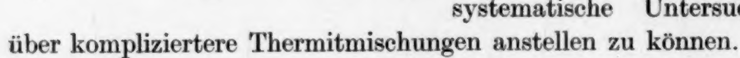



Fig. 4.

Die vorliegende Mitteilung ist als eine vorläufige zu betrachten, bei der nur Sauerstoffträger behandelt wurden, die für die praktischen Zwecke einer Polarexpedition am leichtesten verwendbar sind. Wir hoffen, in nächster Zukunft auch systematische Untersuchungen über kompliziertere Thermitmischungen anstellen zu können.

Die Mittel für diese Arbeit wurden uns vom Komitee für die Nördlichen Seewege durch das Staatliche Ozeanographische Institut zur Verfügung gestellt. Ausgeführt wurde sie im Institut für Physik und Biophysik Moskau. Den Leitern dieser Anstalten, Herrn N. N. Wojewodin und Herrn Akademiker P. P. Lasareff, sprechen wir unseren besten Dank aus.

Über den Reaktionsmechanismus bei der Fällung hochemanierender Radiumpräparate.

Von

Otto Erbacher und **Hans Käding.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung.)

(Eingegangen am 1. 8. 30.)

Es wurden hochemanierende Präparate mit Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd unter Zugabe verschiedener mit dem Radium schwer lösliche Salze bildender Anionen hergestellt. Zur Aufklärung des Fällungsvorgangs wurde neben der bekannten Fällungsmethode in einer Operation eine neuartige Herstellungsweise in Stufen angewendet und der zeitliche Verlauf dabei auftretender Reaktionen studiert. Eine Trocknung der Präparate mit Alkohol führte zu einer Erweiterung der bisherigen Kenntnisse über die Alterung der Präparate.

Die Gewinnung hochemanierender fester Radiumpräparate durch O. Hahn und J. Heidenhain[1]) hat sich für die Bearbeitung einer ganzen Reihe von Arbeitsgebieten als vorteilhaft erwiesen. Die Präparate erlauben es, Oberflächenausdehnung und Oberflächenänderung von Niederschlägen nach einer bequemen Methode zu verfolgen[2]). Sie führten zu einer sehr einfachen Apparatur für die Gewinnung des aktiven Niederschlags von Radium[3]) und scheinen neuerdings für die Herstellung hochaktiver Emanationspräparate für medizinische Zwecke steigende Bedeutung zu erlangen[4]).

Die Herstellung der Präparate geschah bisher in folgender Weise: Eine Lösung von Radium mit der etwa 100fachen Menge Eisen wird unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur in einen grossen Überschuss von Ammoniak und Ammoncarbonat eingegossen, der Niederschlag mit Wasser gut ausgewaschen, abgenutscht und durch Stehen an feuchter Luft getrocknet[5]). Auf diese Weise hergestellte Präpa-

---

[1]) O. Hahn u. J. Heidenhain, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 284. 1926. [2]) O. Hahn und M. Biltz, Z. physikal. Ch. **126**, 323. 1927. M. Biltz, Z. physikal. Ch. **126**, 356. 1927. O. Hahn, Lieb. Ann. **462**, 174. 1928. [3]) O. Erbacher, K. Philipp und K. Donat, Physikal. Z. **30**, 917. 1929. [4]) P. M. Wolf und N. Riehl, Naturw. **17**, 566. 1929. [5]) Bei dieser Herstellung besitzen die Präparate immer einen gewissen, durch die Luftfeuchtigkeit gegebenen Feuchtigkeitsgehalt. Aus diesem Grunde nennen wir Präparate dieser Art „luftfeuchte Präparate", zum Unterschied von den wirklich „trockenen Präparaten", wie sie auf die im Abschn. B beschriebene Art isoliert werden. In ihrem Aussehen sind jedoch beide Präparatarten gleich.

rate — grosse Brocken von Eisenhydroxyd — besitzen anfangs ein Emaniervermögen von nahezu 100%, d. h. fast 100% der insgesamt gebildeten Emanation gelangen ins Freie. Im Laufe der Zeit nimmt das Emaniervermögen allmählich etwas ab, doch beträgt dieser Rückgang (Alterung), wenn die Präparate in nicht zu trockener Luft aufbewahrt werden, auch in Jahren nur wenige Prozent. Hinsichtlich der Vorgänge bei der Fällung ging man von der Vorstellung aus, dass das Eisenhydroxyd, bei der Fällung negativ aufgeladen, an seiner sehr grossen Oberfläche die positiv geladenen Radiumionen adsorbiert und dass letztere durch die in reichlicher Menge vorhandenen Carbonationen als schwerlösliches Radiumcarbonat an dem Eisenhydroxyd fixiert werden. Die adsorptive Anlagerung wurde in diesem Falle grosser Oberflächenentwicklung der Trägersubstanz als praktisch gleichbedeutend mit einem homogenen Einbau angesehen[1]).

Zweck der vorliegenden Untersuchung war, durch Vermehrung der Präparate und durch Veränderung der Herstellungsbedingungen einen tieferen Einblick in den Fällungsvorgang selbst zu gewinnen. Es geschah dies einmal dadurch, dass nach einem Vorschlag von Herrn Prof. HAHN bei den Fällungen jeweils verschiedene Anionen (Carbonat, Sulfat und Chromat) zugesetzt wurden, die alle mit dem Radium sehr schwer lösliche Salze bilden[2]). Weiterhin haben wir die Herstellung der Präparate, ausser wie bisher in einer Operation, auch in gewissen Stufen ausgeführt. Ferner wurde statt des Eisenhydrogels auch das entsprechende Aluminiumgel als Trägersubstanz benutzt. Schliesslich sollten durch ein anderes Trocknungsverfahren die bisherigen Kenntnisse über die Alterung erweitert werden.

A. Luftfeuchte Präparate.

Bei der Herstellung der hochemanierenden Präparate wurden die mit dem Radium sehr schwer lösliche Verbindungen bildenden Anionen variiert; verwendet wurden Carbonat, Sulfat und Chromat.

Dabei wurden zwei Versuchsreihen angesetzt. In der Versuchsreihe 1 geschah die Fällung des Trägers und des Radiums in einer Operation. In einer Versuchsreihe 2 wurde die Fällung in zeitlich getrennten Stufen ausgeführt.

---

[1]) O. HAHN und M. BILTZ, loc. cit. [2]) Die Verwendung von Carbonat und Sulfat hat sich schon früher als sehr vorteilhaft erwiesen; die ersten Präparate waren mit Schwefelsäure bereitet (O. HAHN und J. HEIDENHAIN, loc. cit.).

Herstellung der Präparate der Versuchsreihe 1. 20 cm³ einer Lösung von Eisenchlorid und Radium-Bariumchlorid [75 *Fe* auf 1 (*Ra*:*Ba*) (1:1)] wurden bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren in 80 cm³ einer Lösung von Ammoniak (50facher Überschuss) eingegossen. Das Ammoniak enthielt 10% des zum Fixieren des Radiums verwendeten Ammonsalzes; der Anionenüberschuss war also ausserordentlich gross. Nach dem Absetzen des Niederschlags wurde durch Dekantieren chlorfrei gewaschen, abgenutscht, durch Stehen an der Luft getrocknet und in feuchter Luft aufbewahrt. Die Feststellung des Emaniervermögens erfolgte jeweils in der von Hahn und Biltz beschriebenen Weise. Die Bestimmung des Emaniervermögens der Präparate ergab:

Tabelle 1. Versuchsreihe 1.

Salzform des *Ra*	Alter des Präparats in Tagen	Emaniervermögen in Prozent
$RaCO_3$	34	98·2
$RaSO_4$	36	97·8
$RaCrO_4$	47	68·4
	37	59·4

In Bestätigung der früheren Ergebnisse wurden bei Carbonat und Sulfat Präparate mit fast 100%igem Emaniervermögen erhalten. Dagegen ergab die unter gleichen Bedingungen erfolgte Fällung als Chromat Eisenoxydpräparate, welche viel schlechter emanierten. Dass es sich bei diesen schlecht emanierenden Chromatpräparaten nicht um zufällig missglückte Herstellungen handelt, zeigten erneute Fällungen, die ebenfalls kein höheres Emaniervermögen ergaben, sondern ungefähr um die in der Tabelle angeführten Werte streuten.

Um deshalb einen genaueren Einblick in den Reaktionsmechanismus bei der Herstellung hochemanierender Radiumpräparate zu gewinnen, haben wir in einer zweiten Versuchsreihe die Reagenzien, die bei der üblichen Herstellung auf einmal zusammengegeben werden, in geeigneter Reihenfolge unter sonst gleichen Bedingungen zur Reaktion kommen lassen, und dabei die jeweilige Reaktionsstufe untersucht.

Herstellung der Präparate der Versuchsreihe 2. a) 10 cm³ Eisenchloridlösung wurden in 40 cm³ Ammoniaklösung (100facher Überschuss) unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur eingegossen.

b) Dann wurden 10 cm³ der Radium-Bariumlösung zugefügt (1 *Ra*:*Ba* auf 75 ***Fe***).

c) Schliesslich wurde das Ganze in 40 cm³ Lösung des entsprechenden Ammonsalzes in grossem Überschuss eingetragen. Die Weiterverarbeitung erfolgte wie bei Versuchsreihe 1. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2. Versuchsreihe 2.

Salzform des *Ra*	Alter des Präparats in Tagen	Emaniervermögen in Prozent
$RaCO_3$	31	97·7
$RaSO_4$	25	98·1
$RaCrO_4$	28	77

Vergleicht man das Emaniervermögen der Präparate von Versuchsreihe 2 mit denen der Versuchsreihe 1, dann sieht man, dass das Emaniervermögen des Carbonats und des Sulfats praktisch das gleiche geblieben ist, das des Chromats scheint, ausserhalb der früheren Streuungen, etwas höher zu liegen. Mit einem gewissen Vorbehalt könnte man hierfür folgenden Erklärungsversuch machen. Das Eisengel erleidet unmittelbar nach seiner Herstellung eine gewisse Oberflächenveränderung. Die Anlagerung des Radiums als schwer lösliche Verbindung geschieht bei Anwesenheit von Chromationen sofort bei der Ausfällung ($RaCrO_4$ ist vermutlich enorm schwer löslich), bei Anwesenheit von Carbonat- und Sulfationen erst nach der anfänglichen Oberflächenänderung ($RaCO_3$ ist nicht so sehr schwer löslich, $RaSO_4$ neigt, obwohl sehr schwer löslich, zu Übersättigungserscheinungen[1]). Im ersten Falle (Chromat) könnte dann ein teilweiser Einschluss des Radiums in das Eisengel erfolgen, im anderen Falle wäre dies nicht der Fall. Dass solche schnellen Oberflächenänderungen unmittelbar nach der Ausfällung eines Gels statthaben, ist von Hahn und Biltz für das Aluminiumoxydhydrogel bewiesen worden.

Wir haben daher im Anschluss an die bisherigen Versuche Präparate mit Aluminiumhydroxyd statt mit Eisenhydroxyd dargestellt und dabei wie oben die Fällung entweder in einer Operation oder in Stufen vorgenommen. Im letzteren Falle wurde versucht, ein auch chemisch einigermassen definiertes Gel zu erhalten, um so eine anfäng-

[1]) L. Kolowrat, Radium **7**, 157. 1910. W. Chlopin, Naturw. **17**, 959. 1929.

liche Änderung des Gels durch etwaige weitere (Konstitutions-) Veränderungen zu vermeiden. Zu diesem Zwecke wurde die Fällung den Herstellungsbedingungen von Aluminiumorthohydroxyd α angeglichen, das in schwach alkalischem Medium unter Herabsetzung der Hydroxylionenkonzentration durch Zusatz eines Puffers gebildet wird[1]). Da hierbei das Gel zugleich erwärmt wird, war eine weitere Oberflächenänderung nach der Adsorption des Radiums nicht mehr zu erwarten.

Die 60° heisse Aluminiumchloridlösung wurde unter Rühren in eine ebenso heisse Lösung von Ammoniak und Ammonchlorid eingetragen und 10 Minuten auf 60° gehalten. Die Mengen von Aluminiumchlorid, Ammonchlorid und Ammoniak standen im molaren Verhältnis 1:1:17. Dieser grössere Ammoniaküberschuss — fast sechsfach — wurde angewendet, um eine für die spätere Adsorption des Radiums genügende Aufladung des Gels zu sichern. Die Konzentration des Ammoniaks in der Fällungsflüssigkeit betrug jedoch dabei weniger als $^1/_2$%. Nach dem Erhitzen des Fällungsgemisches wurde durch kaltes Wasser rasch abgekühlt, dann das Radium zugefügt und weiter verfahren wie oben. Die Ergebnisse waren die erwarteten. Das in einer Operation gewonnene Aluminiumgel emanierte, 12 Tage nach seiner Herstellung gemessen, nur zu 81%; das an dem vorbehandelten Gel adsorbierte Radium ergab dagegen noch nach 41 Tagen ein Emaniervermögen von 97·3%.

Die Ergebnisse der Radiumadsorption an den Aluminiumhydroxydfällungen scheinen also in eindeutiger Weise zu zeigen, dass das frisch gefällte Gel noch eine gewisse Zeitlang eine Oberflächenänderung erleidet. Es tritt hier also der Vorgang auf, wie wir ihn bereits beim Eisenhydroxyd auf Grund der Chromatversuche vermutet hatten.

Zum Vergleich wurde deshalb auch ein Eisenoxydhydrat, genau wie früher, in Stufen hergestellt und dabei, ähnlich wie beim Aluminium, das Fällungsgemisch nach Eingiessen der Eisenchloridlösung in die 100fache Ammoniakmenge 10 Minuten lang auf etwa 50° erhitzt. Dann wurde rasch abgekühlt, das Radium zugefügt usw. Das Emaniervermögen dieses Eisenpräparates betrug 25 Tage nach der Herstellung 97·4%. Es wurde also beim Eisenhydroxyd auch unter den neuen Fällungsbedingungen das hohe Emaniervermögen erreicht.

---

[1]) R. Willstätter, H. Kraut und O. Erbacher, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 2448. 1925.

Bemerkt sei noch, dass sich beim Aluminiumhydroxyd im Gegensatz zum Eisenhydroxyd ein beträchtlicher Prozentsatz des zugegebenen Radiums in den Waschwässern befand, gleichgültig, ob das Präparat durch gleichzeitige Gesamtfällung oder in den angegebenen Stufen hergestellt wurde. Diese Erscheinung dürfte ihren Grund in einer geringeren Adsorptionsfähigkeit des Aluminiumhydroxyds im Vergleich zum Eisenhydroxyd haben.

Nachdem wir so einen Einblick in das Verhalten der frisch gefällten Oxydhydrogele gewonnen haben, wollen wir jetzt versuchen, etwas über die Verbindungsform zu erfahren, in der das Radium an dem Gel adsorbiert wird. Bei der stufenweisen Herstellung der Präparate (Versuchsreihe 2) wurde nach der Fällung des Eisenhydroxyds und dem Zufügen des Radiums das Herstellungsverfahren wiederholt unterbrochen und das Eisenhydroxyd abgenutscht. Es zeigte sich, dass das Radium bereits hier, bevor also das Ammonsalz zugegeben war, praktisch vollkommen durch das Gel adsorbiert worden war. Als Verbindungsform des adsorbierten Radiums darf hier bei dem grossen Ammoniaküberschuss mit ziemlicher Sicherheit das Hydroxyd angenommen werden. Für das Vorliegen dieser leicht löslichen Salzform spricht auch die Tatsache, dass beim nachherigen Zusatz von Carbonat bzw. Chromat immer Präparate mit ganz verschiedenem Emaniervermögen gewonnen werden.

Wird das Radium bei der Fällungsstufe 2 als Hydroxyd am Eisenhydroxyd adsorbiert, dann wird es wahrscheinlich infolge seiner verhältnismässig grossen Rücklösungsgeschwindigkeit an den Oberflächenstellen des Eisenhydroxyds, die sich nach der Fällung durch Koagulation unter Ladungsverlust verändern, wieder in Lösung gehen und durch die vorhandene Ladung an anderer Stelle wieder adsorbiert werden[1]). Dadurch wird es möglich gemacht, dass das Radium als Hydroxyd immer ausschliesslich an der Oberfläche des Eisenhydroxyds adsorbiert ist, auch wenn sich die Oberfläche des Hydroxyds durch geringe Koagulation noch weiter ändert. Eine Einschliessung von Radiumhydroxyd in dem Gel durch nachträgliche Oberflächenänderung des Hydroxyds kommt demnach kaum zustande. Anders dürften dagegen, wie schon oben dargelegt, die Verhältnisse liegen, wenn nach der Adsorption des Radiums an dem Eisenhydroxyd durch Zusatz von Anionen die Möglichkeit der Bildung eines sehr schwer

---

[1]) L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 54. 1930.

löslichen Radiumsalzes geboten wird. Ob es sich dabei um eine wirkliche Umwandlung in das schwer lösliche Salz oder um eine Verminderung der Rücklösungsgeschwindigkeit des Radiumhydroxyds durch die Anwesenheit dieser Anionen[1]) handelt, soll hier nicht entschieden werden.

Nach allem bisher Gesagten dürfte also das an einem oberflächenreichen Oxydhydrogel angelagerte Radium dann die ganze Emanation ins Freie gelangen lassen, wenn durch die Art der Herstellung folgender Reaktionsverlauf ermöglicht wird.

1. Zuerst wird das oberflächenreiche Gel gefällt und einige Zeit unter Erwärmen stehen gelassen. Nachdem die anfängliche schnell verlaufende Oberflächenänderung zum Stillstand gekommen ist, wird

2. das Radium durch die vorhandene, starke negative Ladung im Ionenzustand adsorbiert und auf der ganzen Oberfläche verteilt. Die Geloberfläche muss hier natürlich noch eine für die Adsorption genügend starke negative Ladung aufweisen.

3. Schliesslich wird durch die Zugabe der mit dem Radium schwer lösliche Verbindungen bildenden Anionen eine Rücklösung des adsorbierten Radiums durch Auswaschen verhindert.

Wir sind uns bewusst, dass die auf Grund der bisherigen Versuche geäusserten Ansichten über den Reaktionsmechanismus bei der Herstellung hochemanierender Präparate noch manchen Beweises durch das Experiment bedürfen. Sie haben aber bisher als Arbeitshypothese bei der Untersuchung dieses Fragenkompexes gute Dienste geleistst.

B. Trockene Präparate.

Während die hochemanierenden Radiumpräparate in Luft von über 20% Feuchtigkeitsgehalt nur sehr langsam „altern“, verläuft dieser Alterungsprozess beim Aufbewahren über konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd entschieden schneller. Ausser einer gewissen Schrumpfung, die aber durch ein Wiederanfeuchten sehr schnell rückgängig gemacht wird, tritt ein irreversibler Alterungsprozess ein, und zwar ist dieser bei den hochemanierenden Radiumpräparaten stärker ausgeprägt als bei den hochemanierenden Thoriumpräparaten. Die Erklärung für diesen Unterschied ist vielleicht die folgende. Bei der durch das Trocknen verursachten Schrumpfung kommen sich die an dem Gelgerüst verteilten Radiumsalz- oder Thoroxydmoleküle

[1]) G. v. Hevesy und E. Rona, Z. physikal. Ch. 89, 294. 1915.

einander näher als vorher, ein Teil wird sich berühren. Diese Annäherung wird bei den als Fremdkörper in dem Eisenhydroxydgel vorliegenden Radiumsalzteilchen teilweise zur Vereinigung zu grösseren Molekülaggregaten führen, beim Thoroxyd mit seiner viel geringeren Kristallisationstendenz dagegen kaum. Das Ergebnis bei der beim Wiederwässern erfolgenden Quellung ist also im Falle des Thoriums praktisch der frühere Zustand, beim Radium dagegen ein verringertes Emaniervermögen infolge Kristallvergrösserung.

Wir haben nun eine Untersuchung über die Herstellung völlig trockener Präparate begonnen, wobei die für das spätere Verhalten des Radiums so schädliche Schrumpfung des Oxydhydrogels vermieden wird. Letzteres geschieht durch schlagartige Entfernung des ganzen adsorbierten und imbibierten Wassers mittels Äthylalkohols[1]), bei welcher Behandlung nur mehr das Gelgerüst zurückbleibt. Mit dieser Art der Trocknung sollte also eine gegenseitige Annäherung der adsorbierten Radiumsalzteilchen und eine dadurch bedingte Kristallisation vermieden werden. Zur Untersuchung gelangten Präparate, die, wie im Abschn. A beschrieben, sowohl durch gleichzeitige Gesamtfällung, als auch durch Fällung in Stufen hergestellt worden waren. Wir hatten schon bei den im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Fällungen die Niederschläge samt Fällungsflüssigkeit vor dem Auswaschen mit Wasser in zwei Teile geteilt. Mit dem ersten Teil war das Auswaschen und die Isolierung der feuchten Präparate vom Abschn. A durchgeführt worden. Der zweite Teil wurde jeweils in der weiter unten beschriebenen Weise zu einem trockenen Präparat weiter verarbeitet. Da somit bei den feuchten und bei den trockenen Präparaten der Fällungsprozess selbst immer derselbe war, wurde ein einwandfreier Vergleich im Verhalten der beiden Präparatarten je nach der Isolierungsart ermöglicht.

Herstellung der trockenen Präparate. Nach der in Abschn. A bei den einzelnen Versuchsreihen bereits beschriebenen Fällung wurde die Suspension in einen Glaszylinder gegeben. Nach dem Absitzen des Niederschlags wurde die überstehende Flüssigkeit von oben her vorsichtig abgesaugt und durch mehrmalige Zugabe von Wasser chlorfrei ausgewaschen. Dann wurde das Wasser durch viermalige Behandlung mit absolutem Alkohol entfernt und schliesslich letzterer durch dreimalige Zugabe von absolutem Äther verdrängt.

---

[1]) R. Willstätter und H. Kraut, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1085. 1924.

Nach Entfernung des Äthers durch Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe und anschliessendes längeres Auspumpen mit einer Ölpumpe wurde das trockene Hydroxydgel über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt. Die Feststellung des Emaniervermögens geschah in der bekannten Weise.

In der Tabelle 3 ist das Ergebnis der Versuche an trockenen Präparaten enthalten. Zum Vergleich ist auch das bei den entsprechenden luftfeuchten Präparaten gefundene Emaniervermögen (vgl. Abschn. A) nochmals angegeben.

Tabelle 3.

Art der Fällung	Träger-substanz	Salzform des *Ra*	Alter des Präparats in Tagen	Emaniervermögen in Prozent	
				feuchte Präparate	trockene Präparate
Versuchsreihe 1.	$Fe(OH)_3$	$RaCO_3$	34	98·2	97·8
Gleichzeitige Ge-	$Fe(OH)_3$	$RaSO_4$	36	97·8	93·7
samtfällung	$Fe(OH)_3$	$RaCrO_4$	47	68·4	64·1
Versuchsreihe 2.	$Fe(OH)_3$	$RaCO_3$	31	97·7	94·6
Fällung in Stufen	$Fe(OH)_3$	$RaSO_4$	25	98·1	62
	$Fe(OH)_3$	$RaCrO_4$	28	77	61·2
Versuchsreihe 3.	$Fe(OH)_3$	$RaCO_3$	25	97·4	97·5
Fällung in Stufen.	$Al(OH)_3$	$RaCO_3$	41	97·3	96·7
Träger erwärmt					

Aus den Resultaten der Versuchsreihe 3 sieht man, dass in bestimmter Weise hergestellte Oxydhydrogele auch nach schlagartiger Trocknung mit Alkohol mit einem praktisch maximalen Emaniervermögen ausgezeichnet sind und diese Eigenschaft beim Aufbewahren in trockener Luft, wenigstens innerhalb der bisher gemessenen Zeit, auch nicht zu verlieren scheinen. In den Versuchsreihen 1 und 2, deren Fällung noch nicht unter Berücksichtigung der günstigsten Arbeitsbedingungen ausgeführt worden war, hatte die Alkoholtrocknung eine Verminderung des Emaniervermögens zu etwa 4% zur Folge, ausgenommen die Fälle bei Sulfat und Chromat der Versuchsreihe 2. Welcher Umstand hier zu dem sehr beträchtlichen Verlust des Emaniervermögens geführt hat, kann erst durch weitere Versuche entschieden werden.

Die sehr günstigen Ergebnisse der Versuchsreihe 3 scheinen nunmehr aber den Weg zur Gewinnung von Präparaten zu zeigen, die ihr

hohes Emaniervermögen auch in trockenem Zustand beibehalten. Zu prüfen ist allerdings noch das weitere Verhalten solcher Präparate, wenn sie über längere Zeit völlig trocken und eventuell auch im Vakuum aufbewahrt werden. Zeigen sie auch unter diesen strengen Bedingungen keine ins Gewicht fallende Alterung, dann ergäbe sich hiermit eine fast ideal bequeme Methode zur Gewinnung hochkonzentrierter Emanationspräparate.

Die Untersuchungen werden in dieser Richtung fortgesetzt.

Herrn Prof. O. Hahn danken wir für das grosse Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

Zur Kenntnis des Verhaltens von atomarem Wasserstoff.

II. Das Verhalten des Pentans gegen ultraviolettes Licht und seiner Polymerisationsprodukte gegen Sauerstoff. Der Quecksilbereinfluss bei dieser Reaktion.

Von

Alfons Klemenc und Franz Patat.

(Eingegangen am 19. 7. 30.)

Es wird am Pentan gezeigt, dass bei der Bestrahlung desselben allein, also bei Abwesenheit von Quecksilber, Spaltung und Polymerisation eintritt. Diese Reaktionen werden quantitativ verfolgt. Abwesenheit von Quecksilber bedingt jedoch, dass die sonst leicht vor sich gehende Reaktion, $CO + H_2 \rightarrow$ Formaldehyd (Glyoxal?) bzw. Methan, ausbleibt. Die Pentanpolymerisationsprodukte nehmen sehr leicht Sauerstoff im ultravioletten Licht auf, welches dann als Kohlenoxyd wieder abgespalten wird, dieses wird weiter bei Sauerstoffüberschuss zu Kohlendioxyd verbrannt. Es erfolgt gleichzeitig Sprengung der Kohlenstoffkette und leichte Kohlenwasserstoffe (Methan) treten aus dem Molekelverband. Die Oxydation $CO + O_2$ und $H_2 + O_2$ erfolgt im Lichte der Quarzquecksilberdampflampe ohne Einfluss des Quecksilbers. Die Verbrennung des Kohlenoxyds erfährt durch Quecksilber keine merkbare Sensibilisierung, während diese bei der Wasserbildung und der H_2-Abspaltung aus Pentan sehr ausgeprägt ist. Man hat daher eine direkte Aktivierung oder Spaltung in Atome unter dem Einfluss der Strahlung beim Sauerstoff anzunehmen.

In der Verfolgung unseres Zieles, die Reaktionen des atomaren Wasserstoffs (Resonanzstrahlenmethode) bei anorganischen Problemen heranzuziehen, haben wir zur Charakterisierung unserer Lampenanordnung noch einige qualitative Untersuchungen über das Verhalten von Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Durch diese Untersuchung werden die in den Grundlinien bekannten Tatsachen etwas erweitert und ganz besonders scheint uns das auffallende Verhalten des Sauerstoffs gegen die Polymerisationsprodukte des Pentans einer besonderen Erwähnung wert. In diesem Zusammenhang war auch festzustellen, ob die Aktivierung des Sauerstoffs, die wir annehmen, bei Abwesenheit von Quecksilber vor sich geht.

Ein Studium der Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Kohlenwasserstoffe haben zuerst wohl D. Berthelot und H. Gaudechon[1]) unternommen, welche die starke Wirkung dieser Lichtart auf die Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe feststellten, wobei sie diese Eigenschaft den doppelten Bindungen zuschreiben. Äthylen bildet eine Flüssigkeit, Acetylen feste Polymerisationsprodukte, Methan bleibt unangegriffen. Alle Angaben der genannten Forscher haben wir bestätigen können. Zu gleichen Ergebnissen bezüglich der ungesättigten Kohlenwasserstoffe kommt auch Landau[2]).

Eine Verbindung photochemischer Einwirkung und einer photosensibilierten stellen die Untersuchungen dar, die sich aus den Arbeiten von Frank und Cario über den Einfluss des Quecksilberlichtbogens auf eine Wasserstoff-Quecksilber-Gasmischung ergeben haben. Besonders hat derartige Versuche H. S. Taylor ausgeführt. Eine diesbezügliche Literatur findet man bei Klemenc und Patat[3]), wo zu den angegebenen Daten noch die Arbeit von Bates und Taylor[4]) hinzuzufügen wäre.

Eine gesonderte Stellung nehmen die Untersuchungen mit aktivem Wasserstoff ein, welcher nach der Methode von Wood hergestellt wird. Während die nach der Resonanzmethode gewonnenen Wasserstoffatome keine eindeutige Reaktionsfolge erkennen lassen, da man unter der Gesamtstrahlung der Quecksilberlampe arbeitet, gestattet das Studium des atomaren Wasserstoffs, welcher nach der Woodschen Methode hergestellt ist, etwas eindeutigere Ergebnisse zu erzielen, da hier lediglich nur Reaktionen des atomaren und eventuell der angeregten Wasserstoffmolekeln in Frage kommen. Doch kann man in diesem Fall nur bei kleinen Drucken arbeiten, während nach der Resonanzmethode die Reaktionen bei normalem Druck untersucht werden können, und deshalb liegt die Bedeutung der letzten Methode mehr auf der präparativen photochemischen Seite der Probleme, zumal es ja noch gar nicht sicher ist, ob Wasserstoffatome unter den Bedingungen der Experimente nach der Resonanzstrahlungsmethode bei grossen Partialdrucken überhaupt entstehen können. Über das Verhalten der nach der Woodschen Methode hergestellten Wasserstoffatome gegen Kohlenwasserstoffe gibt es bereits eine Reihe von Unter-

---

[1]) Berthelot und Gaudechon, C. r. **150**, 1169. 1910. **155**, 521. 1912. **157**, 129. 1913. [2]) M. Landau, C. r. **155**, 403. 1912. [3]) Klemenc und Patat, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 289. 1929. [4]) Bates und Taylor, J. Am. chem. Soc. **49**, 2438. 1927.

suchungen: Bonhoeffer und Harteck[1]), v. Wartenberg und Schulz[2]), wo weitere Literatur zu finden ist. Aus den Ergebnissen dieser Arbeiten folgt durch Vergleich mit denen, wo nach der Resonanzmethode gearbeitet wird, dass qualitativ das Verhalten gegen Kohlenwasserstoffe ungefähr gleich ist (Spaltung, Hydrierung und Dehydrierung), in quantitativer Hinsicht jedoch dürften sich die Verhältnisse sehr stark in beiden Fällen unterscheiden.

In der Wirkung auf Kohlenwasserstoffe gleichartig verhalten sich die Semicoronaentladungen, wie sie S. Lind und S. Glockler in mehreren Arbeiten beschreiben[3]).

Mit der Oxydation von Kohlenwasserstoffen im ultravioletten Licht befassen sich Untersuchungen von M. Berthelot und Gaudechon[4]), etwas eingehender solche von Landau[5]), welcher Methan und Äthan photochemisch verbrannte[6]). Die Oxydation des Kohlenoxyds ist besonders häufig untersucht worden. Thiel[7]), Chapman, Chadwick und Ramsbotton[8]) und die einleitend genannten Autoren sind hier zu erwähnen. Von Landau stammt der Vorschlag, das nach seiner Meinung vollkommen differente Verhalten gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe gegen Sauerstoff zu analytischen Zwecken zu verwerten. Wir zeigen in dieser Notiz jedoch, dass ein solcher Unterschied im Verhalten, weder gegen die direkte Strahlung, noch im Verhalten gegen Sauerstoff besteht.

Wie man sieht, ist über das im Titel genannte Thema eine reiche Fülle von Arbeiten vorhanden. Wir ergänzen dieselben durch eine etwas systematische Untersuchung, die wir, soweit es geht, quantitativ durchführen.

Im folgenden Abschnitt haben wir das photochemische Verhalten des Pentans in der genannten Anordnung untersucht und die Polymerisation und die sie begleitende Wasserstoffabspaltung studiert. Im weiteren Verlauf hat sich dann ergeben, dass diese Polymerisationsprodukte ungemein leicht im ultravioletten Licht Sauerstoff absor-

---

[1]) Bonhoeffer und Harteck, Z. physikal. Ch. Haber-Band 64, 1928.
[2]) v. Wartenberg und Schulz, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 1. 1929.
[3]) S. Lind und Glockler, J. Am. chem. Soc. **51**, 2811. 1929.
[4]) M. Berthelot und Gaudechon, loc. cit.
[5]) Landau, loc. cit.
[6]) Siehe die zusammenfassende Abhandlung über Oxydation von Kohlenwasserstoffen im allgemeinen (Dumanois und M. Mowal, C. r. **187**, 892. 1929. Chem. Rev. **6**, 91. 1930).
[7]) Thiele, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4914. 1907. Z. angew. Ch. **22**, 2472. 1909.
[8]) Chapman, Chadwick und Ramsbotton, J. chem. Soc. London **91**, 942. 1907.

bieren. Diese Absorption geht aber so vor sich, dass zuerst Sauerstoff im Lichte eintritt und dann primär Kohlenoxyd aus dem Polymerisationsprodukt abgespalten wird. Da es nicht sicher war, wieweit bei diesen Reaktionen eine Sensibilisierung durch Quecksilber vorliegt[1]), sind Versuche unternommen worden, bei vollkommenem Ausschluss von diesem zu arbeiten. Es zeigte sich, dass sowohl die Abspaltung von Wasserstoff aus dem Pentan als auch die Oxydation von Kohlenoxyd und von Wasserstoff nicht vom anwesenden Quecksilber abhängen, obwohl im ersten Fall und im Falle der Wasserbildung eine sehr deutliche Sensibilisierung vorliegt. Die Verbrennung des Kohlenoxyds hingegen ist scheinbar ganz unabhängig davon, und wir schreiben diese Reaktion einer Aktivierung des Sauerstoffs durch das ultraviolette Licht zu. Da Sauerstoff im Gebiete 1950 Å sehr stark absorbiert[2]), wäre auch eine Spaltung in Atome denkbar, denn die Dissoziationsarbeit des Sauerstoffs beträgt 5·6 Volt (128 kcal)[3]).

Experimentelles.

Bei den Versuchen verwendeten wir schon die beschriebene Anordnung. Die Lampe arbeitete auch hier durchweg mit 450 Watt. Obwohl der Bogen sehr konstant brennt, ist doch eine Änderung in der Einstrahlung des ultravioletten Lichtes nicht zu vermeiden, welche durch mehrere Faktoren bestimmt ist. Die angewandten Reagenzien waren alle von höchster Reinheit. Die Gase wurden aus der Reaktionsröhre zum Teil durch eine Töpler-Pumpe herausgenommen, wobei in Versuchen, wo unter strengem Ausschluss von Quecksilber gearbeitet wurde, zwischen Röhre und Quecksilber mit flüssiger Luft gekühlte U-Röhren, die Zinn enthielten, geschaltet wurden.

Die unter dem Einfluss der Lichtstrahlung hervorgerufene Zersetzung der Kohlenwasserstoffe erfolgt nach zwei Richtungen. Einmal findet Polymerisation statt, und zwar scheint diese durchweg zu gesättigten Kohlenwasserstoffen zu führen, ferner geht eine Spaltung der Kohlenstoffketten vor sich. In beiden Fällen kann freier Wasserstoff entstehen. Die experimentellen Ergebnisse sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

---

[1]) H. S. Taylor, J. Am. chem. Soc. **49**, 2438. 1927. [2]) Granath, Physic. Rev. **34**, 1045. 1929. [3]) R. Mecke, Naturw. **17**, 996. 1929. Nach Birge und Sponer (Physic. Rev. **28**, 259. 1926) bewirkt Licht 1854 bis 1862 Å die Bildung angeregter Sauerstoffmoleküle, 1779 bis 1725 Å geben $O_2 \rightarrow O + O^*$, also ein Atom und ein angeregtes Atom Sauerstoff [Herzberg, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 223. 1929].

Tabelle 1.

Versuchsnummer	cm^3 Gas	p in Millimeter	Abnahme in 15 Minuten in mm Quecksilber	Versuchsdauer in Stunden	Druck am Ende des Versuches	Gesamtabnahme in cm^3	Abgepumpt in cm^3	Zusammensetzung		Vers.-Temp. in °C	Bemerkungen
								cm^3 H_2	cm^3 CH_4		
75	39·0	399	27 11 9 6 5 usw.	6½	301	9·6	11·5	—	—	19	Pentan
76	35·6	366	22 13 7 6 5 „	9	266	9·7	13·0	—	—	15	
77	70·5	726	32 32 31 9 6 „	7¾	547	17·4	15·6	—	—	15	
78	53·4	546	38 20 11 9 4 „	7¼	417	12·5	16·0	12·7	3·3	15	
80	73·6	750	24 13 3 4 4 „	8¼	653	9·7	16·4	11·9	4·5	15	
83	58·2	594	34 28 16 11 9 „	5½	444	14·8	13·4	10·8	2·6	12	
86	59·6	608	40 24 16 — — —	1	516	9·0	5·4	—	—	12	
88	60·0	618	80 13 — — — —	½	526	8·0	4·3	3·3	1·0	12	
72	11·5	122	23 12 4 5 5 usw.	1¼	72	4·8	4·7	—	—	16	Petroläther
73	14·7	155	24 8 6 4 3 „	3½	91	6·1	4·7	2·4	2·3	12	
74	34·8	356	38 16 7 11 9 „	2¼	262	9·1	9·6	—	—	20	

Alles auf 0°, 760 mm Quecksilber reduziert.

In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse beschrieben, die man an reinem Pentan oder Petroläther (Fraktion 30° bis 50°) beobachtet. In der zweiten und dritten Kolonne (cm^3 Gas, p) ist die errechnete Gesamtmenge in Kubikzentimetern bzw. Millimetern Hg des eingefüllten Kohlenwasserstoffs angegeben. Im Reaktionsgefäss herrscht natürlich der durch die jeweilige Temperatur gegebene Dampfdruck. Das Reaktionsgefäss wurde vor jedem Versuch gereinigt und leicht geglüht, mit Ausnahme von Versuch 80. Hier wurde die Reinigung durch Hochevakuieren versucht. In der Reaktionsgeschwindigkeit ist ein deutlicher Unterschied zu sehen. Das Endergebnis ist prinzipiell das gleiche. Es wurde nach Schluss der Versuche in einigen Fällen geprüft, ob ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorhanden sind. Diese Prüfung fiel negativ aus, das gleiche gilt für die sehr empfindliche Probe auf Acetylen.

Aus den Ergebnissen erkennt man, dass die Einwirkung des Quecksilberlichts bei Gegenwart von Quecksilber eine weitgehende Veränderung des eingefüllten Kohlenwasserstoffs bewirkt. Vom Volumen desselben gerechnet, werden in etwa 8 Stunden 20% Wasserstoff und Methan gebildet, wobei Wasserstoff immer im Überschuss vorhanden ist.

Die wahrscheinlichsten Reaktionen, welche durch die Einwirkung des Lichts auf Pentan hervorgerufen werden können, geben folgende Zusammenstellung:

		m	x
$m\,C_5H_{12} =$	1. $C_xH_{2x+2} + (5m - x)\,CH_4 + (x - 4m - 1)\,H_2$	3	14
	2. $C_xH_{2x} + (5m - x)\,CH_4 + (x - 4m)\,H_2$ . . .	2	9
	3. $C_xH_{2x+2} + (5m - x)\,CH_4$	2	9
	4. $C_xH_{2x} + (5m - x)\,CH_4$	1	4
	5. $C_xH_{2x+2} + (m - 1)\,H_2$	2	10
	6. $C_xH_{2x} + m\,H_2$	1	5
	7. $C_xH_{2x+2} + \left(\frac{5m - x}{2}\right) C_2H_6 + \left(\frac{x - 3m - 2}{2}\right) H_2$	3	13
	8. $C_xH_{2x} + \left(\frac{5m - x}{2}\right) C_2H_6 + \left(\frac{x - 3m}{2}\right) H_2$ . . .	2	8
	9. $C_xH_{2x+2} + \left(\frac{5m - x}{2}\right) C_2H_6$	2	8
	10. $C_xH_{2x} + \left(\frac{5m - x}{2}\right) C_2H_6$	1	3
$m\,C_{10}H_{22} =$	11. (analog 5) $C_xH_{2x+2} + (m - 1)\,H_2$	2	20

In dieser Zusammenstellung gibt m die Zahl der Molekel an, die mindestens zusammentreten müssen, um die in der Gleichung ausgedrückten Molekülarten zu geben; x gibt den kleinsten wahrscheinlichsten Wert der Kohlenstoffanzahl der polymeren Molekel. Auf Grund der experimentell gefundenen Tatsachen lassen sich nun die wahrscheinlichsten Reaktionen bestimmen. Dabei ist folgendes zu beachten. Die äußere Druckabnahme ist am Anfang der Versuche am grössten, fast doppelt so gross als die abgepumpte Wasserstoff- und Methanmenge. Dies schliesst Reaktionen nach dem Schema (4, 6, 10), die theoretisch am wahrscheinlichsten scheinen, da sich nur die Pentanmolekel spalten muss, als Hauptreaktion aus. Das ist nicht überraschend, da schon beim Äthylen darauf hingewiesen wurde, daß es bei der Polymerisation Wasserstoff aufnimmt und mithin gesättigte Kohlenwasserstoffe bildet. Ferner konnten, wie schon erwähnt, im Polymerisationsprodukt nie ungesättigte Verbindungen gefunden werden. Von den Reaktionen, an denen zwei Pentanmolekeln beteiligt sind (2, 3, 5, 8, 9), fallen (2) und (8) deswegen als Hauptreaktionen weg, da sie auch unter Druckzunahme ablaufen und ungesättigte oder cyclische Kohlenwasserstoffe bilden müssten. Es bleiben die Reaktionen (3, 5, 9) zu diskutieren. Das rasche Absinken des Druckes zu Beginn der Versuche weist darauf hin, dass die Reaktion (9) so schnell wie (5) verläuft, während (3) (Methanbildung) dahinter zurückbleibt. Das steht in Übereinstimmung mit den Analysen nach kurzer Belichtungsdauer (Versuch Nr. 88), wo eine äussere Volumabnahme von 8 cm³ bei einer abgepumpten Gasmenge von 4·3 cm³ sich ergab. Aus der Differenz ersehen wir, dass zu Anfang (9) $\geqq$ (5) abläuft. Im späteren Stadium des Versuchs wird die Volumabnahme kleiner als die abgepumpte Wasserstoff- und Methanmenge, und es verlaufen scheinbar die Reaktionen (3) und (5) viel schneller als (9). Auch das ist zwanglos zu erklären. Das Methan polymerisiert, wie auch wir finden, im ultravioletten Licht nicht[1]). Das Äthan hingegen tritt bei der Belichtung langsam in Reaktion[1]), verschwindet daher aus dem Gasgemisch

[1]) Siehe darüber H. S. TAYLOR, J. Am. chem. Soc. 49, 2438. 1927.

und erhöht dabei nach der einfachsten und wahrscheinlichsten Formulierung dieser Reaktion

$$2\,C_2H_6 = C_4H_{10} + H_2$$

die Wasserstoffmenge, ohne den Gesamtdruck zu erniedrigen. Das Polymerisationsprodukt reagiert auch weiter, und zwar tritt, wie Versuche (Tabelle 2) eindeutig zeigen, Wasserstoff aus und es bilden sich längere Kohlenstoffketten (Schema 11). Diese Reaktion, die unter Druckzunahme abläuft, bedingt eine weitere Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks und eine Erniedrigung des Gesamtdrucks, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen steht. Man darf also die Reaktionen (3, 5, 9) und analog (11) als Hauptreaktionen annehmen, wobei aber betont werden soll, dass sicher auch viele Nebenreaktionen, sowie Hydrierungen und Dehydrierungen durch angeregten Wasserstoff, wie wir sie bei Äthylen feststellen konnten, auch hier ablaufen.

Bei der Belichtung bilden sich also auch hochmolekulare, nicht mehr flüchtige Kohlenwasserstoffe, welche in der Quarzröhre zurückbleiben. Es war nun nicht ohne Interesse zu sehen, ob das Bild der Lichteinwirkung das gleiche bleibt, wenn nach Abpumpen von Wasserstoff und Methan der Versuch fortgesetzt wird. Es wurde also z. B. der in Tabelle 1 angegebene Versuch 78 und 80 dahin untersucht, dass der ausgefrorene Anteil in die Quarzröhre zurückdestilliert wurde. In der Tabelle 2 sieht man die diesbezüglichen Resultate.

Tabelle 2.

Versuchsnummer	Polymer. Prod. und ausgefrorenes Restgas des Versuchs	Anfangs- bis Enddruck in Millimeter Quecksilber		Versuchsdauer in Stunden	Gesamtabnahme in Kubikzentimeter	Gesamtzunahme in Kubikzentimeter	Abgepumpt in Kubikzentimeter	Zusammensetzung		Vers.-Temperatur in °C
								H_2 in cm³	CH_4 in cm³	
79	78	292	242	10½	4·8	—	11·6	11·6	(0)	15
81	80	535	500	9	3·5	—	15·4	15·4	0	12
82	Polymer. Prod. des Versuchs 81. Restgas möglichst abgepumpt. . .	(5)	22	8	—	3·0	2·5	2·2	0	14
84	Ausfrierbare Bestandteile der Versuche 83 u. 84 mit flüssiger Luft ausgefroren gehalten	etwa 0	6	9	—	1·2	1·8	1·8	—	(12)

Alles auf 0°, 760 mm *Hg* reduziert.

Man sieht, dass die Abspaltung von Wasserstoff noch nach etwa 17 Stunden beinahe unvermindert anhält. Nur die Menge des CH_4

im Gase wird immer geringer und dürfte nach noch längerer Belichtung ganz verschwinden. Nach dem Versuch 81 wurde alles Flüchtige abgepumpt und die Lichteinwirkung neuerlich wiederholt. Hier bemerkte man nun zum erstenmal eine Zunahme des Gasdrucks, d. h. es wird aus den hochmolekularen, ganz unflüchtigen Kohlenwasserstoffen weiterer Wasserstoff abgespalten.

Die Polymerisation des Acetylens.

Während also der gesättigte Kohlenwasserstoff Pentan und das Äthylen unter der Einwirkung des ultravioletten Lichts in dem zum Endzustand führenden Reaktionen deutlich Zwischenprodukte erkennen lassen, ist dies beim Acetylen nicht mehr so leicht möglich.

Darstellung des Acetylens.

Die Darstellung des Acetylens erfolgte aus Calciumcarbid und Wasser in einem Apparat, der im wesentlichen nach den Angaben STEINKOPFS[1]) konstruiert war. Ein glockenartiges Gefäss, Flasche mit abgetrenntem Boden, tauchte in einen mit Wasser gefüllten Zylinder. Der Hals des Gefässes war mit einem Gummistopfen, durch den ein Ableitungsrohr und ein Eisenstab geführt war, geschlossen. An dem Eisenstab war ein körbchenförmiges Eisendrahtnetz, das Carbid enthielt, befestigt. Die Glocke konnte nun verschieden tief in das Wasser getaucht werden und so der Acetylenstrom nach Belieben geregelt werden. Das Acetylen strich durch eine mit Baumwolle gefüllte Röhre und dann durch ein System von Waschflaschen. Zwei waren mit Kalilauge (1:2), eine mit wässeriger Chromsäure, eine mit salzsaurer Sublimatlösung gefüllt. Über Calciumchlorid (zwei Röhren) wurde es teilweise getrocknet, die restliche Feuchtigkeit wurde durch Kühlen mit fester Kohlensäure ausgefroren, das nur mehr mit Luft verunreinigte Gas ausgefroren und die Mittelfraktion in einem Kolben absieden gelassen.

Vers. Nr.	C_2H_2	H_2	Abnahme in je 15 Minuten	Bemerkung
64	375	—	43 20 9 8 usw.	ohne Quecksilber
65	655	—	44 23 11 10 „	mit „
66	131	453	39 7 11 usw.	„ „
67	254	262	46 10 12 „	„ „

Druck in Millimeter Quecksilber; alles auf 0°, 760 mm reduziert.

Der Endzustand, ein hochmolekularer, weitgehend gesättigter, fester Kohlenwasserstoff („Cupren")[2]) wird hier sehr rasch erreicht und, wie die Versuche zeigen, geht die Polymerisationsgeschwindigkeit

[1]) STEINKOPF, Ch. Ztg. **33**, 969. 1909. [2]) H. S. TAYLOR, J. Am. chem. Soc. **49**, 2441. 1926.

sehr wenig oder gar nicht abhängig von der Verdünnung mit Wasserstoff vor sich. Da sich dabei das Quarzrohr mit dem Polymerisationsprodukt beschlägt, wird die Lichteinwirkung sehr bald stark heruntergesetzt, so dass auch dadurch eine qualitative Untersuchung unmöglich gemacht wird.

Die Behandlung der aus Pentan gebildeten Polymerisationsprodukte mit Sauerstoff.

Unter dem Einfluss des Lichts absorbieren — wie schon erwähnt — bei Gegenwart von Quecksilber die Polymerisationsprodukte sehr begierig Sauerstoff; es tritt eine Verbrennung derselben ein. Zur Aufklärung des komplex verlaufenden Vorganges sind einige informative Untersuchungen gemacht worden. Es wurden die in der Tabelle 1 verzeichneten Versuche bezüglich der Sauerstoffreaktion weiter fortgesetzt. Am Schlusse dieser Versuche wurde, nachdem der nicht ausfrierbare Anteil der gebildeten Gase abgepumpt und bestimmt worden war, nun auch der ausfrierbare Anteil nach Entfernung der flüssigen Luft mit der Ölpumpe abgesaugt, so dass in der Quarzröhre praktisch nur hochmolekulare Kohlenwasserstoffe von sehr kleinem Dampfdruck zurückblieben. Auf diese liess man nun Sauerstoff, bei sonst gleichen Bedingungen, wie einleitend angegeben, einwirken. Man bemerkt zu Beginn sofort eine starke Volumabnahme, welche sich nach einigen Stunden verlangsamt, ein Minimum erreicht, worauf dann eine deutliche Volumzunahme einsetzt. Die Analyse der durch die Ein-

Tabelle 3.

Versuchsnummer	O_2 in Millimeter	Druckabnahme in je 15 Minuten in mm Quecksilber	Versuchsdauer in Stunden	Enddruck in mm	Gesamtabnahme in Kubikzentimeter	Lage d. Minimums	Gesamt- abnahme im Minimum	Gesamt- zunahme nach Minimum	Abgepumpt in Kubikzentimeter	Analyse, Restgas in Kubikzentimeter			Temp. in °C
										CO	CO_2	O_2	
75	484	18 14 16 17 usw.	8 1/2	342	13·9	—	—	—	32·5	0·0	32·1	1·3	19
76	561	23 24 24 19 "	13 1/2	357	19·7	291	26·1	6·4	34·1	12·3	17·7	—	15
77	407	53 42 22 15 "	10	290	11·5	196	20·5	9·0	26·2	12·7	7·8	0·0	15
83	535	33 21 14 15 "	2	373	15·7	—	—	—	36·3	2·2	16·5	11·7	12
86	556	25 23 14 13 "	1	481	7·4	—	—	—	47·8	1·2	6·7	34·7	12
72	333	34 42 42 21 —	1	200	13·2	200	13·2	—	—	—	—	—	15
74	371	60 32 26 35 usw.	5	272	9·9	198	16·9	7·0	26·4	10·6	9·8	0·9	20

Alles auf 0°, 760 mm Quecksilber reduziert.

wirkung des Sauerstoffs gebildeten Gase zeigt, dass sich dabei flüchtige Kohlenwasserstoffe, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bilden[1]).

In Tabelle 3 sind die experimentellen Ergebnisse der auf Tabelle 1 zu beziehenden Versuche angeführt.

In Versuch 74 wurden neben dem Polymerisationsprodukt auch noch 24 mm Petroläther mit Sauerstoff zur Reaktion gebracht.

Die Verfolgung der Sauerstoffaufnahme durch Messung der Volumabnahme im Quarzrohr geht, wie schon angedeutet, durch ein Minimum. Als Beispiel sei die Beobachtung am Versuch 76 angeführt:

Zeit in Minuten	15	15	30	45	30	30	30	30	60	60	90	30	135	30	30
Abnahme in cm³	2·3	2·3	4·2	5·8	2·7	1·9	2·2	2·4	2·2	1·9					
Zunahme in cm³											3·5	0·5	1·4	0·4	0·5

Aus diesem Verlauf muss man schliessen, dass anfänglich eine starke Sauerstoffaufnahme stattfindet. Im späteren Stadium macht sich dann der zweite Vorgang, die Abspaltung von Kohlenoxyd, die unter Volumzunahme erfolgt, bemerkbar. Das Kohlenoxyd ist jedoch bei Gegenwart von Sauerstoff nicht beständig, sondern es wird zu Kohlendioxyd weiter verbrannt. Aus diesem Grunde lässt sich vorerst nicht entscheiden, ob auch Kohlendioxyd abgespalten wird. Da dieser Vorgang andererseits aber wieder Volumabnahme bewirkt, sieht man daraus rein qualitativ die verhältnismässig starke Kohlenoxydabspaltung. Nach dem Minimum ist der ganze Sauerstoff verbraucht und es reichert sich Kohlenoxyd an. Die Sauerstoffeinwirkung auf das Polymerisationsprodukt kann sehr verschiedenartig sein. Die beiden Gleichungen

$$RCH_3 + O_2 = RH + H_2O + CO$$

$$RCH_2R' + \frac{3\,O_2}{2} = RR' + H_2O + CO_2$$

können den einen möglichen Typus ausdrücken, in welchem auch die experimentelle Erfahrung wiedergegeben ist, dass durch den Sauerstoff eine Sprengung der Kohlenstoffkette stattfindet, die zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen führt. Vergleicht man die Analysenresultate auf Grund der gefundenen Mengen Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd mit der Menge Sauerstoff, welche in das System zu Beginn

---

[1]) Wir müssen demnach annehmen, dass sich zuerst Aldehyde bilden, die in bekannter Weise Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe abspalten (Berthelot und Gaudechon, C. r. **151**, 478. 1910. Adolf Franke und E. Pollitzer, Monatsh. Ch. **34**, 797. 1913).

hineingegeben worden ist, so hat man zu berücksichtigen, dass bei der Reaktion auch Wasser gebildet wird. Setzt man der Summe $(CO + CO_2)$ pro Mol 1 Mol H_2O äquivalent, so findet man, dass noch ein beträchtlicher Teil des angewandten Sauerstoffs an das Polymerisationsprodukt angelagert oder in einer anderen Reaktionsrichtung verbraucht worden ist. Tatsächlich lassen sich im Oxydationsprodukt Säuren glatt titrieren (Verbrauch 1 bis 2 cm³ einer 0·1 norm. Lauge), nebenbei bilden sich Alkohole[1]) und sicher noch andere zwischen diesen Körperklassen liegende, Sauerstoff enthaltende Stoffe.

Bei der Analyse bleibt ein Gas zurück, der „Rest", welches nach seinem Verhalten und nach seiner Analyse grösstenteils aus Methan bestehend erkannt worden ist. Da, wie wir fanden[2]), auch Methan mit Sauerstoff unter den Bedingungen unserer experimentellen Anordnung verbrennt, ist sein Auftreten (bis zu 40 mm Druck) nur der relativ langsamen Reaktionsgeschwindigkeit dieser Oxydation, gegenüber den anderen, zur Methanbildung führenden Prozessen zuzuschreiben.

Zieht man von dem Endgasvolumen, welches sich aus dem gemessenen Drucke am Ende des Versuchs berechnen lässt, die Volumen von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff ab, so erhält man für den berechneten „Rest" ein kleineres Volumen, als der bei der Gasanalyse unabsorbierbar zurückbleibende gasanalytische „Rest" beträgt. So findet man z. B.:

Versuch Nr.	Berechneter „Rest" in cm³	Gasanalytischer „Rest" in cm³
76	2·5	3·9
77	5·5	7·2
83	4·1	6·3
86	1·9	4·2

Dieses Verhalten zeigt an, dass die abgespaltenen Gase nicht sofort in den Gasraum treten, sondern am Polymerisationsprodukt des Pentans absorbiert bleiben und erst durch Erzeugung eines höheren Vakuums abgepumpt werden können[3]).

[1]) Über die Bildung von Alkoholen siehe Klemenc und Patat, loc. cit.
[2]) Eine Mischung von 30 cm³ Methan und 40 cm³ Sauerstoff enthielt nach fünfstündiger Bestrahlung 7·5 cm³ Kohlendioxyd und 0·2 Kohlenoxyd (Umsatz 25%).
[3]) Die in der Röhre befindlichen Gase werden, wie oben S. 452 angegeben, mit einer Töpler-Pumpe zu Analyse herausgenommen.

Die Oxydation des Kohlenoxyds mit Sauerstoff[1]).

Bei den Versuchen, die vorangehend beschrieben sind, ist erkannt worden, dass das zuerst abgespaltene Kohlenoxyd durch den Sauerstoff zu Kohlensäure oxydiert werden muss. Es war nun noch zu sehen, ob dies auch bei den reinen Gasen der Fall ist.

Versuchsnummer	Kubikzentimeter O_2	Kubikzentimeter CO	Anfangsdruck	Volumabnahme in je 15 Minuten in Kubikzentimeter	Versuchsdauer in Stunden	Enddruck in mm	Gesamtabnahme in Kubikzentimeter	Abgepumpt in Kubikzentimeter	Analyse		
									O_2	CO	CO_2
90	33·3	33·3	687	1·2 0·8 0·7 0·5 usw.	6½	546	13·7	51·5	16·6	7·2	25·0
91	31·7	31·8	650	0·2 0·9 0·8 0·7 „	8½	515	13·4	48·4	17·6	8·2	22·3
92	33·0	30·4	652	0·5 0·5 0·5 0·5 „	8	541	11·0	49·8	21·1	8·1	19·1

Alles auf 0°, 760 mm Quecksilber reduziert.

Das „Restgas" ist durch eine TÖPLER-Pumpe aus dem Quarzrohr bis auf einige Millimeter herausgenommen worden.

Man sieht, dass Kohlenoxyd glatt zu Kohlendioxyd verbrennt. Bei diesen Oxydationsversuchen ist zu bemerken, dass die blanke Oberfläche des metallischen Quecksilbers in der Röhre sich mit einer braunen Haut überzieht. Da aber, wie gleich gezeigt wird, das Kohlenoxyd mit Sauerstoff bei Abwesenheit von Quecksilber ebenfalls reagiert, kann man die Bildung dieser Oxydschichte wohl nur einem, mit der Verbrennung des Kohlenoxyds, parallel laufenden Vorgang zuschreiben. Wegen dieser Oxydbildung ist die Gesamtabnahme etwas grösser, als der Menge des gebildeten Kohlendioxyds entspricht. Belichtet man Sauerstoff allein mit metallischem Quecksilber am Boden der Quarzröhre, so beobachtet man nach mehreren Stunden nur eine ganz minimale Trübung der anfangs blanken Quecksilberoberfläche. Weder Kohlenoxyd noch Kohlendioxyd erfahren allein bei mehrstündiger Belichtung in unserer Lampe eine Volumänderung oder sichtliche Umwandlung[2]). Man würde erwarten, dass unter der inten-

[1]) Literatur dazu siehe Einleitung. [2]) Hingegen berichten von einer Aktivierung des Kohlendioxyds durch sichtbares Licht BALY und HOOD (Pr. Roy. Soc. **122**, 393. 1929). CHAPMAN, CHADWICK und RAMSBOTTON (J. chem. Soc. London **91**, 924. 1907) finden eine Zersetzung von nur trockenem Kohlendioxyd in Kohlenoxyd und Ozon.

siven Einstrahlung ultravioletten Lichts in die Quarzröhre reiner Sauerstoff zu einem messbaren Teil in Ozon verwandelt wird[1]). Es zeigt sich jedoch unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen, dass keine Volumänderung zu bemerken war für den Fall, dass reiner Sauerstoff eingefüllt wurde, obwohl sehr leicht etwa 1% Umwandlung zu Ozon hätte beobachtet werden können.

Dass keine deutliche Ozonbildung auftritt, konnte man darauf zurückführen, dass sich zwar unter dem Einfluss des kurzwelligen Ultraviolett Ozon bildet, dieses aber dann durch das Zusammentreffen mit Sauerstoffatomen zu Sauerstoff zerfällt:

a) $3O_2 \rightarrow 2O_3 \leftarrow 2O_2 + 2O$

b) $O_3 + O \rightarrow 2O_2$.

Diese Formulierung entspricht etwa den Erfahrungen von WEIGERT und BÖHM[2]), welche für die Aktivierung des Sauerstoffs zwei photochemische Teilvorgänge annehmen, wobei der Vorgang b) der katalytischen Lichtreaktion entsprechen würde. Es laufen a) und b) dann so günstig, dass in jedem Zeitpunkt der Belichtung die Ozonkonzentration kleiner als etwa 1% ist. Es könnte natürlich auch die durch Volumabnahme gekennzeichnete Ozonbildung durch die mit Volumzunahme verbundene Sauerstoffdissoziation kompensiert werden[3]).

Reaktionen im ultravioletten Licht bei Abwesenheit von Quecksilber.

In den bisher beschriebenen Versuchen war in der Quarzröhre stets metallisches Quecksilber vorhanden und die Reaktionen, die vor sich gingen, könnten als sensibilisierte Reaktionen bezeichnet werden. Es war nicht ohne Interesse, zu sehen, inwieweit Sensibilisierung wirklich vorliegt. Das liess sich entscheiden, sobald die Lichteinwirkung bei Abwesenheit von den geringsten Spuren Quecksilber studiert worden war. Um ganz quecksilberfrei zu arbeiten, waren ziemliche Vorsichtsmassregeln notwendig, zumal Quecksilberdämpfe in einem Raume, in dem mit Quecksilber gearbeitet wird, immer vorhanden sind. Die Gase, welche mit grosser Vorsicht hergestellt wurden, sind

---

[1]) LENARD (Ann. Physik 1, 486. 1900) und REGENER [Ann. Physik (4) 20, 1033. 1906] finden: Strahlen unter 200 mμ wirken ozonbildend, um 257 mμ ozonzerstörend. [2]) WEIGERT und BÖHM, Z. physikal. Ch. 90, 189. 1915. [3]) Über diese nicht einfachen Verhältnisse erfährt man weitere Belehrung in der interessanten Arbeit von KISTIAKOWSKY (J. Am. chem. Soc. 52, 1868. 1930).

über Wasser aufbewahrt worden. Die Trocknung erfolgte durch Kühlung mit flüssiger Luft beim Durchströmen durch U-Röhren. Zwischen der Hochvakuumanlage und der für die Analyse notwendigen Apparatur, die mit Quecksilber arbeitet, waren U-Röhren geschaltet, die mit Zinn gefüllt waren und in flüssige Luft tauchten. Nach Schluss der Versuche wurden die Gase mit einer TÖPLER-Pumpe aus dem System zur Analyse herausgenommen. Das Bergkristallrohr wurde mehrere Stunden lang unter Durchleiten von reinem Wasserstoff zu Rotglut erhitzt. Eingebaut, wurde es auf Hochvakuum evakuiert und dann einige Male mit Luft, aus flüssiger Luft abgepumpt, durchgewaschen. Dass das System wirklich quecksilberfrei war, wurde dadurch festgestellt, dass die sonst rasch verlaufende Reaktion eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff nun ausblieb. Dieser Blindversuch wurde nach jeder „quecksilberfreien“ Versuchsserie als Kontrolle angestellt.

1. Versuche mit Pentan.

Vers. Nr.	Ungefährer Druck in mm	Versuchsdauer in Std.	Abgepumptes, nicht ausfrierbares Gas in cm³	Bemerkung
111	300	8	6·0 H_2	ohne Hg
113	300	8	26·0 H_2, 1·3 CH_4 . .	mit Hg
114	300	8	18·0 H_2, 4·0 CH_4 . .	mit Hg

Aus diesen Zahlen sieht man, dass auch ohne das Vorhandensein von Quecksilber in der gewählten Anordnung durch das Licht der Quecksilberdampflampe aus Pentan Wasserstoff abgespalten wird. Um einen unmittelbaren Vergleich für das Ausmass der Sensibilisierung zu haben, wurde dasselbe Gas bei gleicher Arbeitsweise, aber nach Zusatz von Quecksilber belichtet. Man sieht ganz deutlich den Effekt des Quecksilbers und im Versuch 114 den Abfall desselben. Dieser lief nämlich in der wohl durch Hochevakuieren, nicht aber mechanisch gereinigten Röhre. Es bleibt dann eine, wenn auch schwache Schicht an der Röhrenwandung haften, die das eingestrahlte Licht absorbiert und so die Reaktion hemmt. Wie erwähnt, war diese Erscheinung beim Acetylen am deutlichsten.

2. Versuche mit Sauerstoff.

a) Die Oxydation von Pentan und seiner Polymerisationsprodukte.

Es wurde das Polymerisationsprodukt des Versuchs 111 verwendet.

Vers. Nr.	Ungefährer Druck in mm	Versuchs-dauer in Std.	Abgepumptes, nicht ausfrierbares Gas in cm^3	Mit flüssiger Luft ausgefrorenes Gas in cm^3	Bemerkung
111	750	4	25 nur O_2	CO_2 24	ohne *Hg*
				„Rest“ 3·5 (Kohlenwasserstoff)	

Daraus ersieht man, dass auch bei Abwesenheit von Quecksilber die Verbrennung des Polymerisationsproduktes vor sich geht. Es ist indessen ganz besonders auffallend, dass die Oxydationsgeschwindigkeit ebenso rasch läuft wie bei Gegenwart von Quecksilber, wie sich dies aus dem Vergleich mit Tabelle 3 ergibt. Dieses Verhalten lässt deshalb den Schluss zu, dass in keinem der untersuchten Fälle dem Quecksilber bei der Oxydation des Polymerisationsproduktes im ultravioletten Licht eine wesentliche Rolle zukommt[1]).

b) Die Bildung des Wassers.

In den bisherigen Untersuchungen von Wasserstoff- und Sauerstoffmischungen gegen das ultraviolette Licht war niemals die vollkommene Abwesenheit von Quecksilber gewährleistet. Wir untersuchten deshalb dieses System nochmals unter Anwendung der genannten Vorsichtsmassregeln bei Abwesenheit von Quecksilber.

Vers. Nr.	Ungefähr in cm^3		Versuchs-dauer in Stunden	Abnahme in cm^3	Restgas in cm^3		Bemerkung
	H	*O*			*H*	*O*	
107	37	31	8	49	4·5	14·5	ohne *Hg*
108	37	33	4	44	6·8	19·2	ohne *Hg*

Das Ergebnis dieser Versuche ist also wieder, dass auch durch die Strahlung allein im System Wasserstoff, Sauerstoff Wasserbildung eintritt. Die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch ist im Falle der Abwesenheit von Quecksilber, wie man aus dem Vergleich mit Quecksilberversuchen[2]) sieht, ganz bedeutend geringer[3]). Exakte Ver-

[1]) Eine durch Anwesenheit von Quecksilber hervorgerufene Sensibilisierung ergibt sich aus den Untersuchungen von R. Dickinson und M. Sherill (Pr. Acad. Amsterdam **12**, 175. 1926). Es bildet sich Ozon durch Licht von der Wellenlänge grösser als 2000 Å in Sauerstoff (Druck 1 Atm.) durch Sensibilisierung mit *Hg*.
[2]) Klemenc und Patat, loc. cit. S. 291. [3]) Dieses Ergebnis steht im Widerspruch mit den Angaben von H. S. Taylor, Marshall und Bates, welche angeben, dass ein gekühlter Quecksilberlichtbogen keine Reaktion bei Abwesenheit von Quecksilber zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bewirkt (Naturw. **117**, 267. 1926). Siehe jedoch Kistiakowsky, loc. cit.

gleiche zwischen photochemischer und photosensibiliserter Reaktion lassen sich in dieser Anordnung aus vielen Gründen nicht ableiten.

c) Verbrennung des Kohlenoxyds.

Reinstes aus Ameisensäure hergestelltes Kohlenoxyd kam zur Verwendung.

Vers. Nr.	Ungefähr in cm³		Versuchsdauer in Stunden	Abgepumptes Gas in cm³			Bemerkung
	CO	O_2		CO_2	CO	CO	
105	33	27	8	17	17	16	ohne Hg
106	41	28	8	26	15	14	ohne Hg

Vergleicht man diese Resultate mit den in früheren Versuchen angeführten, die bei Gegenwart von Quecksilber liefen, so sieht man, dass seine Rolle auch bei dieser Oxydation gegen die der unmittelbaren Lichteinwirkung unbedeutend ist, denn die Verbrennungsgeschwindigkeit bleibt in beiden Fällen, bei An- oder Abwesenheit von Quecksilber, von gleicher Grösse.

Wien, Universität, I. Chemisches Laboratorium, Anorganische Abteilung.

Lösungswärmen schwerlöslicher Elektrolyte. II[1]).

Bestimmung der Lösungswärme von AgJ bei 25·0° C.

Von

E. Lange und Z. Shibata[2]).

24. Mitteilung über thermochemische Untersuchungen.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 7. 30.)

Es wird die Fällungswärme des AgJ bei 25° C bei drei verschiedenen Ausgangskonzentrationen bestimmt und daraus die erste Lösungswärme

$$L_0 = -26{\cdot}71 \pm 0{\cdot}05 \text{ kcal/Mol } AgJ$$

berechnet. Durch Flockungswärmen sowie durch etwaigen Gehalt an metastabilen Modifikationen dürfte das Resultat nicht ausserhalb der Fehlergrenze beeinflusst sein.

1. Einleitung.

Über die Lösungswärme des AgJ existieren bis heute zwei indirekte Messungen: M. Berthelot[3]) fand bei $t = 15°$ als Fällungswärme $+26{\cdot}90$ kcal, J. Thomsen[4]) bei $t = 18°$ C dagegen $+26{\cdot}44$ kcal.

Diese Werte sind seitdem nicht nachgeprüft worden. Wegen der Möglichkeit, dass die gefällten Niederschläge metastabile Modifikationen[5]) enthalten können, sowie wegen der Tatsache, dass im Äquivalenzpunkt keine vollständige Flockung[6]) eintritt, also Komplikationen durch Flockungswärmen vorliegen können, erschien es wünschenswert, eine Neubestimmung der Lösungswärme des in vieler Hinsicht interessanten AgJ vorzunehmen[7]).

Der Zusammenhang zwischen der ersten Lösungswärme L_0 und der Fällungswärme F eines praktisch unlöslichen Salzes ist bekanntlich[8]) gegeben durch

$$L_0 = -F + V_1 + V_2 - V_3, \tag{1}$$

---

[1]) Frühere Arbeiten zusammengestellt in Nr. 19. Z. physikal. Ch. (A) **148**, 97, 1930. I: Nr. 7. [2]) Beurlaubt von der Kaiserlichen Universität Sapporo, Hokkaido, Japan. [3]) M. Berthelot, C. r. **77**, 308. 1873. Méc. chim. **2**, 735. 1879. [4]) J. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **3**, 379. 1883. [5]) E. Cohen und W. J. D. van Dobbenburgh, Z. physikal. Ch. **137**, 289. 1928. [6]) E. Lange und W. P. Crane, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 225. 1929. [7]) Aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit erhält man L nur näherungsweise und zwar in etwa gleicher Grösse. [8]) Vgl. z. B. (I) E. Lange und R. M. Fuoss, Z. physikal. Ch. **125**, 431. 1927. Nr. 7.

wobei V_1, V_2 und V_3 die integralen Verdünnungswärmen der an der Fällung beteiligten Salze, in diesem Fall also von KJ, $AgNO_3$ und KNO_3 darstellen. Über solche V-Werte sind wir in den letzten Jahren für eine Reihe von Salzen unterrichtet worden, insbesondere darüber, dass sie für verdünnte wässerige Lösungen ($< 0{\cdot}01$ norm.) durchweg positives Vorzeichen haben[1]). Infolgedessen kann man heute die Grösse der Korrekturglieder V_1, V_2 und V_3 angeben oder wenigstens genauer abschätzen, als es früher der Fall war. Im folgenden wird über eine auf diese Weise mit ausreichender Sicherheit durchführbare Auswertung gemessener Fällungswärmen des AgJ zur Gewinnung von L_0 kurz berichtet werden.

2. Ausführung der Versuche.

Für die Messungen der Fällungswärmen wurde ein nichtisotherm-adiabatisches Calorimeter benutzt, über dessen Handhabung bereits (Nr. 20) berichtet worden ist.

Als KJ wurde ein reines synthetisches Präparat verwendet, dessen, Herstellung[2]) an anderer Stelle beschrieben wird. Das $AgNO_3$ war genügend rein.

Da die vollständige Flockung des AgJ nicht im Äquivalenzpunkt sondern bei einer Endkonzentration des $AgNO_3$ von 10^{-5} norm. erfolgt und am besten von der Ag-Seite her erreicht wird[3]), wurde die $AgNO_3$-Lösung in das Calorimetergefäss und die KJ-Lösung in die Pipette gefüllt, so dass beim allmählichen Entleeren der Pipette im Fällungsraum stets Ag^+-Überschuss vorhanden war. Die Menge des ausgefällten AgJ ergab sich aus der im Unterschuss zugeflossenen KJ-Lösung. Auf diese Weise ist bei der Fällung stets sofort vollständige Flockung erreicht worden. Zum Vergleich sind auch, ausgehend von jeder der drei angewandten Ausgangskonzentrationen, Fällungsversuche mit fast vollkommen äquivalenten Mengen von $AgNO_3$ und KJ durchgeführt worden, wobei keine vollständige Flockung eintrat.

Die Prüfung der Frage, ob das ausgefällte AgJ in physikalischer Hinsicht genügend definiert war, wurde in der Weise ausgeführt, dass eine bestimmte Menge des Niederschlags in einer überschüssigen Menge KCN-Lösung unter Messung der dabei auftretenden Lösungswärme gelöst wurde. Zum Vergleich damit wurde dann unter denselben Versuchungsbedingungen die gleiche Menge eines anderen

---

[1]) Z. B. E. Lange, Z. Elektrochem. **36** (1930). [2]) H. Kohner und Z. Shibata, erscheint in Z. physikal. Ch. 1930. [3]) E. Lange und W. P. Crane, loc. cit.

AgJ-Präparats gelöst, das nach anderweitigen Untersuchungen[1]) mit grösserer Wahrscheinlichkeit als stabiles Salz angesehen werden konnte. Zur Herstellung des letzteren wurde etwas gefälltes *AgJ* 18 Stunden lang bei ungefähr 100° C in einer 33% igen, reinen $CaCl_2$-Lösung erwärmt, 20mal mit reinem Wasser ausgewaschen und über P_2O_5 getrocknet.

3. Messergebnisse.

Die Versuchsdaten der unter vollständiger und der unter unvollständiger Flockung durchgeführten Messungen sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt und die Resultate in Fig. 1 aufgetragen. Tabelle 3

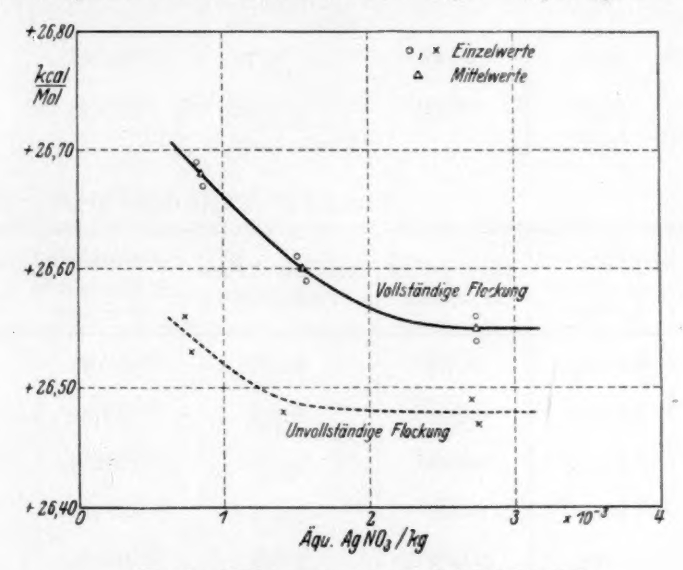


Fig. 1. Fällungswärme von *AgJ* bei 25·0° C.

enthält die vergleichbaren Ergebnisse der Auflösungsversuche von einfach gefälltem und von, wie oben beschrieben, vorbehandeltem *AgJ*.

Der Unterschied[2]) der Fällungswärmen bei vollständiger (Tabelle 1) und bei unvollständiger Flockung (Tabelle 2) beträgt bei allen Konzentrationen rund 0·1 kcal/Mol, scheint also reell zu sein. Da auch

---

[1]) Cohen und van Dobbenburgh, loc. cit. S. 303. [2]) Er kann nicht durch Verdünnungswärmen der bei unvollständiger Flockung in etwas grösserer Menge zufliessenden *KJ*-Lösung erklärt werden und zeigt, dass auch hierdurch Messfehler bedingt sein können, wenn man bei der Fällung nicht vollkommene Flockung erreicht.

Tabelle 1. Fällungswärmen des *AgJ*

Nr. Versuch	Gewicht der *KJ*-Lösung in Gramm	Konz. des *KJ* in Äqu./kg	Äqu. des *KJ* aus Pipette · 10^{+3}	Gewicht der $AgNO_3$-Lösung in Gramm	Konz. des $AgNO_3$ Äqu./kg · 10^{+3}
1a	19·0770	0·4579	8·7353	320·178	2·7338
1b	18·9940	0·4579	8·6974	319·168	2·7341
			Mittel: 8·7163		
2a	9·4747	0·4579	4·3385	309·546	1·4075
2b	9·9713	0·4579	4·5383	310·182	1·4688
			Mittel: 4·4384		
3a	5·4152	0·4579	2·4796	306·101	0·8232
3b	5·6487	0·4579	2·5865	306·175	0·8564
			Mittel: 2·5331		

Tabelle 2. Fällungswärmen des *AgJ*

Nr. Versuch	Gewicht der *KJ*-Lösung in Gramm	Konz. des *KJ* in Äqu./kg	Äqu. des *KJ* aus Pipette · 10^{+3}	Gewicht der $AgNO_3$-Lösung in Gramm	Konz. des $AgNO_3$ Äqu./kg · 10^{+3}
4a	18·1562	0·4579	8·3137	365·075	2·2710
4b	19·2101	0·4579	8·7963	310·632	2·7548
5	9·8842	0·4579	4·5260	319·978	1·4132
6a	4·9553	0·4579	2·2690	307·720	0·7446
6b	5·2290	0·4579	2·3944	305·486	0·7882

Tabelle 3. Vergleich der Lösungswärmen von gefälltem

Nr. Versuch	Herstellungsart des *AgJ*	Äquivalente des *AgJ* · 10^{+3}	Gewicht der *KCN*-Lösung in Gramm
7a	Niederschlag	9·7533	26·8620
7b	„stabilisiert“	9·7533	26·8620
8a	Niederschlag	9·6823	26·8620
8b	„stabilisiert“	9·6808	26·8620

bei vollständiger Flockung.

Äquivalente $AgNO_3 \cdot 10^{+3}$	Temperatur-differenz °C	Wasserwert cal/Grad	Wasserwert Mittel	Fällungswärme kcal/Mol AgJ
8·7530	+ 0·6240	371·84 371·67	371·76	+ 26·56
8·7264	+ 0·6219	371·15 371·17	371·16	+ 26·54
				Mittel: + 26·55
4·3568	+ 0·3267	353·33 353·40	353·37	+ 26·61
4·5561	+ 0·3404	354·81 354·37	354·59	+ 26·59
				Mittel: + 26·60
2·5199	+ 0·1908	347·13 346·55	346·84	+ 26·69
2·6222	+ 0·1995	345·98 345·68	345·83	+ 26·67
				Mittel: + 26·68

bei unvollständiger Flockung.

Äquivalente $AgNO_3 \cdot 10^{+3}$	Temperatur-differenz °C	Wasserwert cal/Grad	Wasserwert Mittel	Fällungswärme kcal/Mol AgJ
8·2906	+ 0·5480	400·45 400·96	400·70	+ 26·49
8·8050	+ 0·6268	371·53 371·36	371·45	+ 26·47
4·5219	+ 0·3293	363·78 363·40	363·60	+ 26·48
2·2911	+ 0·1735	347·11 347·42	347·27	+ 26·56
2·4079	+ 0·1845	344·23 344·55	344·29	+ 26·53

und von „stabilisiertem" AgJ in überschüssiger KCN-Lösung.

Temperaturdifferenz °C	Wasserwert cal/Grad	Wasserwert Mittel	Lösungswärme kcal/Mol AgJ
+ 0·1517	365·94 365·56	365·75	+ 5·69
+ 0·1540	358·91 358·89	358·90	+ 5·67
+ 0·1515	364·15 363·78	363·97	+ 5·69
+ 0·1530	358·64 358·54	358·59	+ 5·67

bei den in Tabelle 2 beschriebenen Versuchen eine teilweise Flockung eingetreten war, kann man die auf 1 Mol bezogene Flockungswärme nicht berechnen. Nur so viel ist sicher, dass bei der Flockung Wärme entwickelt wird, was auch aus dem engen Zusammenhang zwischen Flockung und Auskristallisation eines Stoffes mit negativer Lösungswärme verständlich ist. Für die weiteren Betrachtungen mögen daher die Werte von Tabelle 2 nicht mehr berücksichtigt werden.

Da nach Tabelle 3 die auf 1 Mol bezogene Wärme beim Auflösen von *AgJ* in der stets gleichen, überschüssigen Menge *KCN*-Lösung, bis auf einen Restbetrag von 0·02 – 0·03 kcal, keinen Unterschied zwischen nicht vorbehandeltem und „stabilisiertem" *AgJ* zeigt, können die in Tabelle 1 angegebenen Werte mit ausreichender Sicherheit der bei Zimmertemperatur stabilen, hexagonalen Modifikation des *AgJ* zugeschrieben werden. Der Unterschied von 0·02 kcal geht übrigens mit der beim „stabilisierten" *AgJ* mikroskopisch festgestellten, grösseren Korngrösse (etwa fünffacher Durchmesser) parallel; er stellt aber nur 1‰ Fehler in der Lösungswärme L_0 des *AgJ* dar und kann angesichts der noch vorhandenen anderen Fehler vernachlässigt werden.

Die gefundene Konzentrationsabhängigkeit der Fällungswärme steht im Zusammenhang mit der der Korrekturglieder, also in diesem Fall der der integralen Verdünnungswärme von $AgNO_3$ und KNO_3, c_{KJ} war immer konstant. Die V-Werte für $AgNO_3$ sind allerdings bis heute noch nicht bekannt. Legt man aber die Fällungswärme der geringsten Ausgangskonzentrationen zugrunde, so ist das für die drei Gruppen gleiche Korrekturglied V_{KJ} für $c = 0·4579$ ungefähr -35 cal/Mol[1]), V_{KNO_3} für $c = 0·8 \cdot 10^{-2}$ kann zwar ebenfalls aus den Messungen von J. Monheim zu $+15$ cal entnommen werden. V_{AgNO_3} kennt man aber noch nicht, kann es jedoch mangels anderweitiger Unterlagen wenigstens abschätzen, da alle bis jetzt untersuchten 1 – 1 wertigen Elektrolyte in diesem Konzentrationsgebiet positive V_c-Werte ähnlicher Grösse ergeben haben. Wir setzen daher mit einer Unsicherheit von vielleicht ± 20 cal $V_{KNO_3} \approx V_{AgNO_3}$, so dass die Grundformel

$$L_0 = -F + V_{KJ} + V_{AgNO_3} - V_{KNO_3} \tag{2}$$

[1]) Dieser Wert wurde mit einer Genauigkeit von $\pm$ 10 cal erhalten auf Grund einer direkten calorimetrischen Messung von $V_{c_1c_2} = -81$ cal/Mol für $c_1 = 0·4579$, $c_2 = 0·0305$ und aus dem an anderer Stelle (s. E. Lange und J. Meixner, Physikal. Z. **30**, 670. 1929, siehe auch E. Lange, Z. Elektrochem. **36**, 1930) erwähnten Wert $V_{c_3c_4} = +35·3$ für $c_3 = 0·1$ und $c_4 = 0·003077$.

sich vereinfacht zu

$$L_0 = -F + V_{KJ}. \quad (3)$$

Mittels der Zahlenwerte für $F = +26 \cdot 676$ und für $V_{KJ} = -0 \cdot 035$ kcal folgt dann für die Lösungswärme für 25° C

$$L_0 = -26 \cdot 71 \text{ kcal/Mol } AgJ.$$

Dieser Wert dürfte auf Grund der Messfehler in F und den eben erwähnten Annahmen bei der Auswertung eine wahrscheinliche Genauigkeit von $2^0/_{00}$ aufweisen. Er liegt etwa in der Mitte zwischen den Fällungswärmen nach THOMSEN $F = +26 \cdot 44$ für 18° C und nach BERTHELOT $F = +26 \cdot 90$ kcal für $t = 15°$ C, welche Werte übrigens auch noch etwas nach Formel (2) korrigiert werden müssten. Auch die Temperaturverschiedenheit dürfte noch einen Teil der Unterschiede erklären lassen. Jedenfalls zeigt die relativ gute Übereinstimmung, dass die Gefahr des Auftretens von metastabilen Modifikationen bei der Fällung des AgJ für thermochemische Messungen an diesem Salz nicht wesentlich ist. Eine entsprechende Auswertung der beiden bei höheren Konzentrationen gemessenen Fällungswärmen kann erst durchgeführt werden, sobald die für diese Konzentrationen nicht mehr genau genug abschätzbaren Verdünnungswärmen des $AgNO_3$ bekannt sind.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Überlassung von Apparaten.

München, Chemisches Labor. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physik. Chem. Abtlg.
Juli 1930.

Über den Zusammenhang zwischen Ladung und Grösse der Ionen.

Von

G. v. Hevesy.

(Eingegangen am 28. 7. 30.)

Den Gegenstand der vorliegenden Notiz bildet die Frage wie weit die Beziehung, wonach der Diffusionskoeffizient anorganischer Ionen ihrer Wertigkeit umgekehrt proportional ist, Gültigkeit beanspruchen kann.

Bekanntlich liegen die Ionenbeweglichkeiten der meisten anorganischen Ionen im Wasser innerhalb ziemlich enger Grenzen. Diese Feststellung gilt auch für mehrwertige Ionen. Da die letzteren ihrer höheren Ladung entsprechend auf das elektrische Feld stärker anspielen, lässt sich die ungefähre Konstanz der Ionenbeweglichkeiten nur so erklären, dass die mehrwertigen Ionen grösser sind als die einwertigen und der Vorsprung, den ihnen die hohe Ladung erteilt, durch eine entsprechende Grösse des wandernden Teilchens kompensiert wird. Der Grössenunterschied der Ionen verschiedener Wertigkeit muss sich demnach in einer Verschiedenheit ihrer Diffusionsgeschwindigkeiten zeigen; in roher Annäherung kann man die Diffusionskonstante der Wertigkeit umgekehrt proportional setzen und somit aus der ersteren Grösse auf die Valenz des Ions schliessen. Bei 18° ist der durchschnittliche Wert der Diffusionskonstante einwertiger Ionen $1{\cdot}1\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{Tag}^{-1}$ und der n-wertigen $\frac{1{\cdot}1}{n}\ \mathrm{cm}^2/\mathrm{Tag}^{-1}$. Die oben erwähnte Kompensation der Ladungszunahme durch Grössenzunahme der Ionen erfolgt durch erhöhte Hydradation des Ions; da die Grösse der Radikale der grossen organischen Ionen vielfach die Grösse der hydratisierten anorganischen Ionen bereits übersteigt, ist ohne weiteres verständlich, dass die grossen organischen Ionen aus dem Rahmen der obigen Überlegung herausfallen. Die Hydratation der Ionen hängt neben der Grösse auch von der Verteilung der Ladung ab. Ferner ist zu erwarten, dass eine etwaige Abweichung von der Kugelgestalt die Grösse der Diffusionskonstante gleichfalls beeinflussen wird. Mehr als ein orientierender Zusammenhang zwischen Ladungsgrösse und Diffusionskonstante lässt sich bereits aus den erwähnten Gründen nicht erwarten und der Verfasser stimmt diesbe-

züglich überein mit JANDER und WINKEL[1]), die diese Frage kürzlich im Rahmen einer ausführlichen Untersuchung über den Zusammenhang von Molekulargewicht und Diffusionskoeffizient besprochen haben. Nach unserer Ansicht gehen jedoch die genannten Verfasser in ihrer Ablehnung zu weit. Sie suchen durch Heranziehen der Zahlen[2]) der folgenden Tabelle zu zeigen, dass die Diffusionskonstante zweiwertiger Ionen in allen in der Tabelle aufgenommenen Fällen wesentlich hinter dem erwarteten Wert von $\frac{1 \cdot 1}{2} = 0 \cdot 55$ zurückbleibt.

Tabelle 1.

Stoff	Konzentration in Normalitäten	Durchschnittlicher Diffusionskoeffizient für 10° C	Spezieller Diffusionskoeffizient des Kations (v. J. u. W. ber.)	Diffusionskoeffizient des zweiwertigen Kations nach KOHLRAUSCH-NERNST bei 18°
$MgSO_4$	0·4 norm.	0·34	0·34	**0·50**
$ZnSO_4$	0·025 „	0·38	0·38	**0·50**
$CuSO_4$	0·1 „	0·32	0·32	**0·50**
$CaCl_2$.	0·27 „	0·68	0·33	**0·56**
$Pb(NO_3)_2$	0·22 „	0·67	0·31	**0·67**

Nun liegen Daten über die Beweglichkeit der Ionen des Mg^{++}, Zn^{++}, Cu^{++} und Pb^{++} von KOHLRAUSCH vor, aus denen sich die entsprechenden Diffusionskonstanten auf Grund der bekannten NERNSTschen Überlegung einwandfrei berechnen lassen. Die so erhaltenen Werte haben wir der Tabelle von JANDER und WINKEL in der letzten Kolumne zugefügt. Der Mittelwert der Zahlen ist 0·55, wohl zufällig genau dieselbe Zahl, die wir für die Diffusionskonstante zweiwertiger Ionen erwarten. Alle Werte liegen so, dass man über die Wertigkeit des Ions nicht im Zweifel sein wird, wenn man einen Blick auf die Diffusionskonstante wirft. Dass man in einer 0·4 norm. $MgSO_4$-Lösung eine wesentlich andere Diffusionsgeschwindigkeit des Magnesiums misst als die des Mg^{++}, rührt davon her, dass der grösste Teil des Magnesiums bei der Diffusion nicht in der Form von Mg^{++} gefördert wird. Überhaupt bietet es sehr grosse Schwierigkeiten, Diffusionsversuche mit mehrwertigen Elektrolyten unter solchen Bedingungen auszuführen, dass die Messungen die Diffusionskonstante des hoch geladenen Ions liefern, im Gegensatz zu Leitfähigkeitsmessungen, und

[1]) JANDER und WINKEL, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 97. 1930. [2]) Die Zahlen sind den LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen entnommen.

eben deshalb scheint es zweckmässiger zu sein, wenn man den Zusammenhang zwischen Grösse und Ladung der Ionen zu prüfen wünscht, an die Daten von KOHLRAUSCH und seinen Nachfolgern anzuknüpfen und aus der Ionenbeweglichkeit die Diffusionsgeschwindigkeit zu berechnen.

Die LANDOLT-BÖRNSTEINschen Tabellen enthalten Werte für die Ionenbeweglichkeit von 20 einwertigen, 17 zweiwertigen und 3 dreiwertigen anorganischen Ionen. Folgende Tabelle zeigt die Mittelwerte der Diffusionskonstanten, die sich auf Grund der Daten von KOHLRAUSCH, HEYDWEILLER und LORENZ ergeben, und in der zweiten Kolumne den unter der Voraussetzung zu erwartenden Diffusionskoeffizienten, dass die zwei- bzw. dreiwertigen, zwei- bzw. dreimal langsamer diffundieren als die einwertigen.

Tabelle 2.

Gefunden		Erwartet
Mittelwert aus LANDOLT-BÖRNSTEIN. Diffusionskoeffizienten einwertiger Ionen bei 18°	1·1	—
Diffusionskoeffizient zweiwertiger Ionen bei 18°	0·50	0·55
Diffusionskoeffizient dreiwertiger Ionen bei 18°	0·35	0·36

Die einzigen anorganischen Ionen, die in der Zusammenstellung nicht berücksichtigt sind, sind das Wasserstoffion und das Hydroxylion. Wie insbesonders aus neueren Untersuchungen hervorgeht, steht die Beweglichkeit dieser Ionen in keinem einfachen Zusammenhang mit ihrer Grösse. Frägt man statt nach den Mittelwerten der Diffusionskonstanten nach der Grösse der beobachteten Streuung, so findet man, dass von 20 anorganischen Ionen nur zwei, nämlich Li^+ und JO_3^- eine vom Mittelwert so stark abweichende Diffusionskonstante aufweisen, dass sie nach der Grösse der Diffusionskonstante beurteilt, zweiwertig erscheinen. Von den 17 zweiwertigen gibt es eines, das kleine Be^{++}, das einen anderen Diffusionskoeffizienten hat, als von einem zweiwertigen Ion erwartet wird. Die drei dreiwertigen fügen sich der Erwartung.

Freiburg i. B., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Eingegangene Bücher.

van Arkel, A. E. und de Boer, J. H., Chemische Binding als Electrostatisch Verschijnsel. (D. B. Centens Uitgevers-Maatschappij N. V., Amsterdam 1930.) Brosch. Hfl. 6.50, geb. Hfl. 7.50.

Berichte über die Verhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, mathematisch-physikalische Klasse. 81. Bd., V. Schlussheft. (S. Hirzel, Leipzig 1929.) Brosch. M. 2.20.

Bulletin of the Michigan College of Mining and Technology. General Information for the year 1930—1931. Vol. 3, Nr. 4. (Houghton, Michigan.)

Eighth Annual Report of the Safety in Mines Research Board. The Health Advisory Committee. (Majesty's Stationery Office, London 1929.) 1 s net.

Ergebnisse der technischen Röntgenkunde. Herausgegeben von J. Eggert und E. Schiebold. Bd. I. Die Röntgentechnik in der Materialprüfung. (VIII + 206 Seiten mit 200 Figuren im Text. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930. Brosch. M. 14.80, geb. M. 16.80.

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. Herausgegeben von A. Eucken. Bd. 20, Heft 6, Serie A und B. C. Schaefer und F. Matossi, Der Raman-Effekt. Mit 18 Figuren im Text. (Gebrüder Borntraeger, Berlin.) Subskr.-Preis M. 6.—, Einzelpreis M. 8.—.

Glatzel, G., Chemie. I. Allgemeine Chemie. (Bonness & Hachfeld, Potsdam 1930.) 8 Briefe à M. 1.—.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. System-Nummer 59: Eisen. Teil B, Lieferung 3. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin.) Brosch. M. 24.—, bei Subskription auf das ganze Werk M. 19.—.

Handbuch der Mineralchemie. Herausgegeben von C. Doelter und H. Leitmeier. Bd. IV, 18. Bogen 21 bis 30. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930.) Brosch. M. 8.—.

Heisenberg, W., Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. Mit 22 Figuren im Text. (S. Hirzel, Leipzig 1930.) Brosch. M. 7.—, geb. M. 8.50.

Holleman, A. F., Lehrbuch der organischen Chemie. 19. Aufl. Bearbeitet von F. Richter. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1930.) Geb. M. 20.—.

Kauffmann, H., Allgemeine und physikalische Chemie. II. Teil. Mit 4 Figuren. Sammlung Göschen Nr. 698. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1930.) Geb. M. 1.80.

Kolthoff, I. M., Die Massanalyse. Unter Mitwirkung von H. Menzel. I. Teil: Die theoretischen Grundlagen der Massanalyse. 2. Aufl. Mit 20 Figuren. (Julius Springer, Berlin 1930.) Brosch. M. 13.80, geb. M. 15.—.

Kruyt, H. R. und van Klooster, H. S., Colloids. A Textbook. Second Edition. (Chapman & Hall, London 1930.) Geb. 17.6 s net.

Magnus, A. und Levy, Von Basen und Säuren beim kranken Menschen. Leyden-Vorlesung vom 3. März 1930. Mit 6 Figuren. (Georg Thieme, Leipzig 1930.) Geh. M. 2.—.

Mitteilungen aus dem Forschungs-Institut der Vereinigten Stahlwerke AG., Dortmund. Herausgegeben von E. H. Schulz. Bd. I, Lieferung 9. F. Meissner, Beitrag zur Bestimmung der Oxyde in Eisen und Stahl. (Verlag Stahldruck, Dortmund 1930. Im Buchhandel zu beziehen durch Julius Springer, Berlin.) Geh. M. 4.—.

Mitteilungen aus dem Forschungs-Institut der Vereinigten Stahlwerke AG., Dortmund. Herausgegeben von E. H. Schulz. Bd. I, Lieferung 10. O. Achilles, Über die Schutzwirkung von Abdeckmitteln gegen Zementation bei teilweiser Oberflächenhärtung. Geh. M. 1.50. Bd. II, Lieferung 1. A. Kanz, Untersuchungen über die Gasdurchlässigkeit feuerfester Steine. (Verlag Stahldruck, Dortmund 1930.) Geh. M. 2.50.

Ostwald, Wolfgang, Kleines Praktikum der Kolloidchemie. Unter Mitarbeit von P. Wolski und A. Kuhn. 7. Aufl. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930.) Brosch. M. 3.60.

Pirani, Elektrothermie. (Julius Springer, Berlin 1930.) Geb. M. 36.—.

Pohl, R. W., Einführung in die Mechanik und Akustik. (Julius Springer, Berlin 1930.) Geb. M. 15.80.

Rabinowitsch, E., Grundbegriffe der Chemie. Sammlung Göschen Nr. 804. Mit 2 Figuren. (Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1930.) Geb. M. 1.80.

Safety in Mines Research Board Paper Nr. 59. J. M. Robertson, The Effect of the Rate of Cooling on the Structure and Constitution of Steel. (Majesty's Stationery Office, London.) 2 s net.

Safety in Mines Research Board Paper Nr. 60. I. C. F. Statham and R. V. Wheeler, Flame-Proof electrical apparatus for use in coal mines. (Majesty's Stationary Office, London 1930.) 6 d net.

The National Physical Laboratory. Report for the year 1928—1929. (Majesty's Stationery Office, London.) 9 s net.

Valentiner, S., Elektrische Messmethoden und Messinstrumente. Die Wissenschaft Bd. 82. (Friedrich Vieweg & Sohn AG., Braunschweig 1930.) Brosch. M. 10.20, geb. M. 12.—.

Vernadsky, W. J., Geochemie in ausgewählten Kapiteln. Autorisierte Übersetzung aus dem Russischen von E. Kordes. XII + 370 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930.) Brosch. M. 23.—, geb. M. 25.—.

Walther, C., Schmiermittel. Sammlung Technische Fortschrittsberichte. Herausgegeben von B. Rassow. Bd. 23. Mit 14 Figuren. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930.) Brosch. M. 11.—, geb. M. 12.50.

Williams, J. W., Molekulare Dipolmomente und ihre Bedeutung für die chemische Forschung. Fortschritte der Chemie. Herausgegeben von A. Eucken. Bd. 20, Heft 5. Mit 27 Figuren im Text. (Gebrüder Borntraeger, Berlin 1930.)

Zenneck, J., Aus Physik und Technik. Vorträge und Aufsätze. VII + 189 Seiten mit 147 Figuren. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1930.) Brosch. M. 14.—, geb. M. 15.50.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-FRANKFURT A. M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-MARSEILLE, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFÉ-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-BONN, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

BAND 150

MIT 150 FIGUREN IM TEXT UND 2 TAFELN



LEIPZIG 1930 • AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 150.

Heft 1.

Ausgegeben im September 1930. Seite

Heft 2.

Ausgegeben im September 1930.

Bücherschau.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im September 1930.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im Oktober 1930.